ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 28 JANVIER 1935.

PRÉSIDENCE DE M. P.-A. DANGEARD.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

M. Émile Picard, en présentant l'*Annuaire du Bureau des Longitudes pour* 1935, s'exprime comme il suit :

Dans plusieurs des chapitres, des additions ont été faites, relatives au Calendrier, à la Météorologie et au Magnétisme terrestre. Quelques renseignements ont été aussi donnés sur les signaux horaires, et un résumé de Physique solaire a été ajouté. On se rappelle que, dans les années impaires, un chapitre est consacré aux données géographiques et aux statistiques démographiques, les données physiques et chimiques étant réservées aux années paires.

Le volume comprend encore deux Notices de MM. Charcot et Maurain relatives à l'*Année polaire* de 1932-1933, entreprise internationale dont l'objet principal était l'étude des phénomènes géophysiques et météorologiques dans les régions polaires, et à laquelle se sont intéressés dans notre pays l'Académie des Sciences et le Bureau des Longitudes. La première de ces Notices est consacrée à l'historique et à l'organisation matérielle, la seconde indique les études scientifiques nombreuses et variées poursuivies par la mission française au Scoresby-Sund sur la côte orientale du Groenland, où elle était installée.

On trouvera aussi dans cet Annuaire une Notice de M. Gutton, Correspondant de l'Académie, sur la propagation des ondes radiotélégraphiques autour de la Terre, dans laquelle sont élucidés, autant qu'il est possible actuellement, les difficiles problèmes que pose l'étude de cette propagation, où il y a d'ailleurs à distinguer entre les ondes longues et les ondes courtes.

Le volume se termine par les discours prononcés par M. DE LA BAUME PLUVINEL et le Général BOURGEOIS aux obsèques de M. *B. Baillaud* et de l'Amiral *Fournier*.

M. CH. JACOB présente à l'Académie le début d'une œuvre à laquelle elle s'intéresse, la *Carte géologique de l'Algérie au* 1/500 000e; il s'agit de la Carte de *Constantine Nord* qui vient d'être publiée par le Service officiel géologique de l'Algérie dirigé par M. BETIER, ingénieur en chef des Mines, avec l'aide de MM. SAVORNIN et DALLONI, professeurs à l'Université, directeurs adjoints. Ce beau document est le premier d'une série qui doit couvrir les trois départements de l'Algérie, et qui, jointe à la carte de la Tunisie de M. SOLIGNAC à la même échelle et, il faut l'espérer, à d'autres cartes analogues à fournir par le Maroc, soulignera le splendide effort de la géologie française en Afrique du Nord.

GÉOGRAPHIE. — *Sur quelques particularités géographiques de la nouvelle frontière franco-italienne entre l'Afrique Équatoriale française et la Tripolitaine*. Note de M. **JEAN TILHO**.

La nouvelle frontière entre ces deux colonies, telle qu'elle résulte des récents accords de Rome est définie dans son ensemble par une ligne droite allant du puits de Toummo au point d'intersection du parallèle 18°45′ nord et du méridien 24° est de Gr. sauf quelques inflexions au cours de la traversée du massif montagneux du Tibesti.

Cette ligne droite, longue d'environ 1125km, est presque parallèle à l'ancienne frontière, dont elle est éloignée, en moyenne de 100 à 120km.

L'étude géographique des régions comprises entre l'ancienne et la nouvelle ligne de démarcation nous montre tout d'abord qu'à une frontière naturelle constituée par une large bande de désert absolu supprimant toute cause de friction entre les ressortissants locaux des deux puissances, les négociateurs ont substitué une frontière artificielle découpant en deux portions une région dont l'unité géographique et ethnique est indiscutable, mais où les rivalités de clans et les traditions de vendettas et de brigandages ne manqueront pas de créer des incidents dont la gravité sera plus ou moins soulignée, suivant les dispositions des autorités locales intéressées et la cordialité des relations des gouvernements respectifs.

Géographiquement, la région concédée à l'Italie peut se diviser en trois secteurs :

Le *secteur occidental*, entre Toummo et l'extrémité nord-ouest du massif tibestien, est essentiellement désertique; pas d'oasis, seulement quelques points d'eau et de maigres ressources en pâturages; de grandes plaines sablonneuses d'où émergent de loin en loin des îlots rocheux de dimensions variables.

Le *secteur oriental*, entre le vingt-quatrième méridien et le pied de la grande chaîne orientale du Tibesti, est encore plus désertique si possible; mêmes immenses étendues sablonneuses de part et d'autre de la longue ride rocheuse de Jef jef, large d'environ 40^{km} au point où elle est franchie par la piste caravanière d'Ounianga à Koufra entre les puits de Tékro (français) et Sarra (italien) distants de 260^{km} environ.

Aucun pâturage, sinon aux deux extrémités du secteur, c'est-à-dire dans les rochers de l'Erdi oriental et aux débouchés d'enneris descendant des montagnes tibestiennes.

Dans ces deux secteurs, les agrandissements consentis à l'Italie, quelque pénibles qu'ils soient pour la liberté de nos mouvements et l'efficacité de notre surveillance, constituent un sacrifice acceptable pour satisfaire aux désirs d'expansion de nos voisins.

Mais il n'en va pas absolument de même du *secteur central*.

Celui-ci comprend en effet deux zones d'inégale importance, l'une de grandes plaines désertiques plus ou moins accidentées s'étendant au nord du massif du Tibesti, l'autre de montagnes coupées de vallées habitées par des tribus assez turbulentes. Que la première de ces zones ait été cédée à l'Italie, dans le même esprit que ci-dessus, afin de permettre à ses méharistes d'assurer plus aisément la police de la région et la sécurité des communications entre Mourzouk, Waou et Koufra, cela peut aisément se concevoir.

Mais pourquoi les négociateurs italiens ont-ils insisté pour prendre pied à l'intérieur du massif montagneux?

Pourquoi les négociateurs français ont-ils souscrit à cette hérésie géographique de partager entre la France et l'Italie une entité géographique et ethnique aussi nettement caractérisée que le territoire des Tédas-Tou?

L'Italie ne peut espérer retirer aucun avantage économique de l'annexion d'une demi-douzaine de misérables palmeraies montagnardes, incomparablement moins importantes que celles du Fezzan ou de Koufra, et habitées par quelques milliers de pillards invétérés et querelleurs, toujours en quête de mauvais coups, insaisissables dans leurs rochers et très difficiles à tenir en main.

Nous n'avons pas à discuter ici des motifs politiques. Seules les conséquences d'ordre strictement géographique sont à examiner avec soin dans cette Note.

A la ligne droite dont il est parlé plus haut, les négociateurs ont substitué une ligne sinueuse pour définir la nouvelle frontière dans sa traversée du Tibesti : il semble que leur intention, ce faisant, ait été de laisser sous la souveraineté française toute la vallée de l'enneri Bardagué-Zoumeri, y compris ses affluents de droite en amont de Bardaï, intention assurément très louable, mais dont les résultats ont été faussés en partie par la petite échelle et l'imprécision des détails de la carte dont ils se sont servis.

De telle sorte qu'il sera indispensable de laisser une assez grande marge d'interprétation de ce tracé à la future commission de délimitation au moment où elle effectuera le levé exact de la zone frontière.

Mais dès à présent, il y a deux points qui présentent des particularités géographiques sur lesquelles il est indispensable d'attirer la très sérieuse attention des milieux compétents : ce sont l'Ehi Madou et Yebbi-Souma, ainsi que le tronçon de frontière qui court entre les deux. Ce dernier aggraverait la brèche faite dans la position française au Tibesti; en effet, l'Ehi Madou n'est pas l'un des sommets de la ligne de crête de bordure de l'enneri Zoumeri, comme semblent l'avoir supposé les négociateurs, mais seulement un modeste petit piton isolé émergeant du fond même de la vallée à 3^{km} environ au nord-ouest du village de Ouonofo. De telle sorte que si mention était faite dans le texte définitif du passage de la frontière par le sommet de l'Ehi Madou, la zone italienne viendrait s'enfoncer comme un coin dans cette importante vallée de Zoumeri et intercepter ou tout au moins gêner notre ligne de transit entre Bardaï et Ouonofo, Yountiou, etc.

En second lieu, le tronçon de frontière allant de l'Ehi Madou au point de l'enneri Yebbi situé à 10^{km} en amont de Yebbi-Souma demande à être légèrement rectifié vers le Nord de façon à laisser en territoire français l'unique piste praticable de Bardaï à Yebbi et à ne pas couper irrémédiablement nos communications entre la capitale du Tibesti et le peu qui nous reste de la vallée de Yebbi, vallée qui commande, il ne faut pas l'oublier, la seule route de pénétration facile du Tibesti central (maintenant mi-italien, mi-français) vers le Borkou, vers le Kanem et vers le Tchad.

Quant au point de Yebbi-Soumba, minuscule palmeraie à une vingtaine de kilomètres en aval de la grande palmeraie de Yebbi-Bou, il n'est pas possible de s'expliquer pourquoi il a été englobé dans la zone cédée à l'Italie.

C'est beaucoup plus qu'une erreur géographique, beaucoup plus même

qu'une hérésie de délimitation séparant sans aucune nécessité par une frontière internationale deux villages voisins et frères; c'est une faute lourde de géographie politique, économique, militaire même, car c'est Yebbi-Souma seul, et non Yebbi-Bou, qui est la clef de la porte ouvrant la route du Tchad par le col de Mohi et la vallée de Miski ! C'est à Yebbi-Souma et pas ailleurs que pourra être installé le poste de garde de cette porte et la surveillance douanière.

Car Yebbi-Bou n'est qu'un cul-de-sac difficilement accessible, la piste venant du col de Mohi passant à quelque 200^{m} au-dessus de la palmeraie, au sommet de falaises étagées en bordure de l'étroite gorge où coule la petite et courte rivière appelée Yebbigui.

Qu'un si mince détail ait échappé à nos négociateurs, c'est chose fort naturelle, car la plus récente carte du Tibesti, dressée au 1/1 000 000e, ne pouvait guère le représenter avec une netteté suffisante.

Si Yebbi-Souma restait définitivement hors de la zone française, il donnerait au coin italien qui va s'enfoncer dans notre secteur défensif tibestien une importance telle que, vu la répartition de points d'eau et la configuration locale de la grande chaîne, aucune surveillance efficace ne serait possible pour nos troupes, leurs communications avec Bardaï à l'Ouest et avec Miski au Sud étant matériellement impraticables.

Ce n'est évidemment pas ce qu'ont voulu les négociateurs français, ni leurs collègues italiens. Et c'est pourquoi on peut espérer de leur bonne volonté réciproque, mieux éclairée grâce auz détails géographiques fournis par la présente Note, que de modestes arrangements complémentaires remettront les choses au point, avant que le Parlement ait à se prononcer sur la ratification des accords de Rome.

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Une remarque sur l'interaction entre la matière et le champ électromagnétique*. Note de M. **Louis de Broglie**.

Une des principales difficultés rencontrées par la théorie actuelle des interactions entre la matière et le champ électromagnétique est que l'énergie d'un électron, même au repos, y est infinie. La raison s'en trouve dans l'impossibilité d'attribuer à l'électron, dans le cadre des conceptions quantiques, une structure spatiale qui permette de définir un élément analogue au « rayon de l'électron » de la théorie classique. Nous voudrions indiquer ici brièvement une suggestion qui serait peut-être susceptible d'améliorer cette situation.

L'interaction entre un champ électromagnétique et une charge électrique s'exprime toujours dans les équations par des termes de la forme ρV qui sont le produit de deux grandeurs dont l'une dépend de l'état du champ électromagnétique et l'autre de l'état de la charge électrique. Dans les conceptions actuelles, la grandeur V devra être considérée comme une fonction des coordonnées x, y, z caractérisant le champ électromagnétique (coordonnées du photon dans une théorie des photons) tandis que la quantité ρ est au contraire une fonction des coordonnées X, Y, Z de la charge considérée, de l'électron considéré. Le terme d'interaction en question doit donc s'écrire :

$$(1) \qquad V(x, y, z)\,\rho(X, Y, Z)\,\delta(x - X, y - Y, z - Z),$$

δ étant la fonction en aiguille de Dirac. Dans la formule (1), le facteur δ est une « fonction d'application » dont le rôle est d'exprimer que le champ électromagnétique en chaque point est appliqué à l'électricité qui est en ce point. L'interaction totale s'exprimera donc par des termes de la forme

$$(2) \qquad \int dx\,dy\,dz \int dX\,dY\,dZ\,V\rho\,\delta(x - X, Y - y, z - Z) = \int V(x, y, z)\,\rho(x, y, z)\,dx\,dy\,dz.$$

De même, pour traduire la création d'un champ électromagnétique par une charge électrique, on aura par exemple, dans le cas statique,

$$(3) \quad \frac{\partial^2 V}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 V}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 V}{\partial z^2} = \rho(x, y, z) = \int \rho(X, Y, Z)\,\delta(x - X, y - Y, z - Z)\,dX\,dY\,dZ.$$

Dans le cas d'un électron ponctuel, cette équation de Poisson nous fournit la relation bien connue en e/r qui devient infinie pour r tendant vers zéro et correspond par suite à une énergie infinie de l'électron. Pour éviter cette conclusion inadmissible, la théorie classique attribuait à l'électron des dimensions finies et introduisait ainsi le rayon de l'électron. Malheureusement, il ne paraît guère possible avec les conceptions actuelles d'attribuer une structure à l'électron : aussi, les théories quantiques de l'interaction entre champ électromagnétique et matière trouvent-elles toutes (sauf toutefois la très intéressante théorie récente de M. Born) une énergie infinie pour l'électron.

Or on pourrait peut-être chercher à sortir de la difficulté en prenant comme fonction d'application du champ électromagnétique sur l'électricité, non plus la fonction δ de Dirac qui est une fonction en aiguille infiniment

fine, mais une fonction en aiguille d'épaisseur très petite, mais finie, telle par exemple que la fonction $e^{-\frac{(x-X)^2+(y-Y)^2+(z-Z)^2}{\sigma^2}}$. La grandeur σ dans cette forme de la fonction d'application est homogène à une longueur : c'est elle qui jouerait le rôle joué par le rayon de l'électron dans la théorie classique. Mais σ n'est pas un paramètre de structure; c'est un paramètre d'incertitude relative au point d'application du champ sur la charge (ou inversement). Ceci paraît beaucoup plus conforme aux conceptions quantiques que l'introduction d'un véritable rayon.

Avec l'hypothèse précédente, on aura par exemple dans le cas statique, à la place de l'équation (3), l'équation suivante :

$$(4) \qquad \frac{\partial^2 V}{\partial x^2}+\frac{\partial^2 V}{\partial y^2}+\frac{\partial^2 V}{\partial z^2}=\int \rho(X, Y, Z)\, e^{-\frac{(x-X)^2+(y-Y)^2+(z-Z)^2}{\sigma^2}}\, dX\, dY\, dZ.$$

Avec cette équation, même si l'on a affaire à une charge ponctuelle localisée en un point X_0, Y_0, Z_0 [c'est-à-dire, si l'on a

$$\rho = e\,\delta(X-X_0, Y-Y_0, Z-Z_0)],$$

tout se passera en ce qui concerne les potentiels créés par la présence de la charge comme si cette charge était répartie en volume autour du point X_0, Y_0, Z_0 suivant une loi de Gauss.

Il semble que l'on éviterait ainsi de trouver pour l'électron une énergie infinie.

BIOCHIMIE. — *Recherches sur les protéides du tissu hépatique.* Note de MM. **Charles Achard** et **Maurice Piettre**.

Plusieurs Notes ([1]) ont été consacrées à l'élaboration, par certaines cellules (cellule mammaire en période d'activité trophique), de protéines très voisines de celles du sérum sanguin. Aujourd'hui nous tentons d'aborder le contenu lui-même de la cellule et plus particulièrement les protéides complexes qui en constituent le protoplasma, en commençant par la cellule hépatique.

I. Il fallait d'abord créer un nouvel outillage mécanique, car les divers broyeurs Borrel et Latapie permettent sans doute, à partir d'organes frais, d'obtenir des pulpes fines, mais sans atteindre le plus souvent les éléments

---

([1]) Maurice Piettre, *Comptes rendus*, **198**, 1934, p. 1414 et 1551; **199**, 1934, p. 311.

histologiques. En outre, les broyeurs à billes exigent une dessiccation préalable, entraînant l'irréversibilité de certains colloïdes organiques, d'où séparation difficile ensuite.

L'un de nous, grâce à l'appui de la Caisse des recherches scientifiques, a pu réaliser un appareil spécial, appelé *histoclaste*, encore à l'étude, basé sur le principe suivant : lorsqu'on projette à froid, sous une forte pression, des pulpes en très fines veines, mises en suspension dans un volume convenable d'eau, sur une surface polie, très fortement refroidie, on accumule deux effets mécaniques se traduisant par un *éclatement des cellules et le plus souvent même des noyaux*, mettant en liberté leur contenu.

La projection est réalisée par de l'air comprimé à 3 ou 4^{kg}, préalablement refroidi, forçant la pulpe à traverser des filières ou des trémies métalliques spéciales et à se répandre en jets plus ou moins fins suivant les cas.

L'éclatement des éléments histologiques est complété par une congélation brutale sur la paroi de choc refroidie à — 30° par un mélange d'acétone et de CO^2 solide.

II. Voici la technique appliquée plus spécialement au tissu hépatique, mais déjà essayée sur d'autres organes.

Sur des foies de bœuf pris, encore chauds, aux abattoirs parisiens, on prélève le lobule de Spiegel, et le débarrasse aussi bien que possible du sang par injection d'eau distillée dans les gros vaisseaux et pressions consécutives. On le découpe en lames, en éliminant les parois vasculaires et on le réduit en pulpe au broyeur Latapie.

100^g de pulpe, additionnée de son poids d'eau, sont mis 12 heures à 0° et agités. La masse devient homogène, pâteuse, après absorption de toute l'eau. On passe à l'histoclaste et lave avec 50^{cm^3} d'eau distillée. Par centrifugation, on sépare une liqueur rougeâtre et un culot qui est soumis à un deuxième éclatement.

Les liqueurs et eaux de lavage réunies, formant un volume d'environ 300^{cm^3}, à réaction acide ($pH = 5,54$), représentent l'extrait aqueux hépatique.

Le résidu grisâtre contient les protéides non dispersés dans l'eau, agglomérés en petits floculats en raison de la réaction acide indiquée plus haut ; presque tous les noyaux cellulaires ont disparu dans le traitement mécanique. Un épuisement par les solutions neutres (NaCl à 8,5, 12 et 16 pour 1000) n'enlève rien d'appréciable.

Les solutions acides (HCl N/10) agissant à 0° dispersent un protéide

blanc légèrement grisâtre, à teneur assez faible en P, se comportant comme les globulines et qui, reprécipité par les bases, lavé, séché sur vide sulfurique, est alors débarrassé, par les solvants organiques, de petites quantités d'acides gras qui l'accompagnent. Il reste enfin un bloc de nucléoprotéides complexes retenant une proportion abondante de lipides phosphorés (33 à 44 pour 100), qu'on enlève à l'éther puis à l'acétone.

III. Nous donnons les principaux résultats analytiques, rapportés à 100g de pulpe initiale de foie.

L'*extrait aqueux* varie assez largement suivant les foies, sans doute en raison de l'état d'alimentation des animaux avant abatage.

Variations extrêmes pour six foies :

Matières sèches..................	6g,9 à 12g,38
Cendres.........................	0g,303 à 0g,78

Parmi les substances minérales, le dosage pondéral du chlore a montré une très grande pauvreté en chlorures, même < 0,085 (NaCl), de même pour les phosphates minéraux (0,078 et < en P).

Les hydrocarbones sont représentés par des traces de glycogène, la très grande majorité ayant été hydrolysée ou transformée en acide lactique, au cours des manipulations conduites cependant aux environs de 0°, en chambre froide.

Traces de matières grasses mais abondance d'acides amidés.

La séparation des protéines représentant la presque totalité de l'extrait aqueux a été faite à l'aide de deux techniques, appliquées successivement :

1° *Cryo-concentration* (1) (congélations et décongélations successives) qui flocule les plus grosses micelles de globuline;

2° *Technique à l'acétone* conduisant à l'isolement de l'albumine (0g,7 à 1,8 pour 100).

Ces deux protéines, légèrement colorées en rouge par adsorption pigmentaire, différentes de celles du sérum, ont la composition élémentaire moyenne suivante :

Globuline °/₀.					Albumine °/₀.				
C.	H.	N.	S.	Fe.	C.	H.	N.	S.	Fe.
53,6	7,7	15,4	0,9	0,015	52,1	7,4	15,5	0,9	0,01
					52,2	7,3	15,75	0,89	—

(1) MAURICE PIETTRE, *Introduction aux techniques de conservation des denrées périssables (technique frigorifique)*, 1934, p. 169 à 176. Paris.

La masse des *protéides plus condensées*, non dispersées dans H^2O et mélangées de lipides, se répartit ainsi, pour 100 de matière séchée sur vide sulfurique; après séparation, protéides et lipides sont caractérisés par leur teneur en P :

	Moyennes.	P °/₀.
	g	g g
Protéide soluble dans les acides étendus à froid.	18	0,45 à 0,51
Acides gras cristallisables	1,5	— —
Nucléoprotéides complexes	48	1,24 à 1,51
Lipides phosphorés	31	0,34 à 0,56

Conclusion. — Par un simple moyen mécanique, associé aux basses températures, on peut donc faire éclater les cellules et même les noyaux, et mettre leur contenu au contact de l'eau. L'étude du protoplasme est ainsi devenue accessible aux recherches chimiques, physiques et biologiques. En ce qui concerne les protides de la cellule hépatique, ces premières recherches ont montré une proportion importante d'acides aminés, l'absence de protéines sériques, et la présence d'une substance protéique phosphorée du type globuline, dont l'étude reste à faire.

Il semble également possible d'entrevoir des applications intéressantes de cette nouvelle technique, dans le vaste domaine de l'opothérapie.

GÉODÉSIE. — *Appui donné à la Géodésie par le Gouvernement des États-Unis de l'Amérique du Nord.* Note de M. **William Bowie.**

Le *Coast and Geodetic Survey* a accompli depuis plus d'une centaine d'années des travaux géodésiques qui constituent une partie de ses attributions normales. Primitivement, sa tâche principale était d'effectuer des triangulations le long des côtes pour servir de canevas aux cartes hydrographiques. Plus tard, ce Service du Gouvernement s'occupa de remplir un programme d'extension des grands arcs de triangulation à l'intérieur du pays. Pendant bien des années, il se produisit de la part des ingénieurs peu de demandes de renseignements relatifs aux résultats des opérations géodésiques, mais, récemment, l'intérêt manifesté à cette œuvre s'est considérablement accru. Aussi le Gouvernement a-t-il fortement soutenu ces travaux. On s'en rend compte en constatant les progrès accomplis dans ces dernières années. Par exemple, en 1930, les chaînes du réseau géodésique national atteignaient une longueur totale de 28 000 milles. A présent, elles atteignent 56 000 milles. En 1929, il existait 56 000 milles de lignes de nivellement,

tandis que maintenant il y en a environ 172000. Ainsi, les quatre dernières années ont ajouté au réseau autant de triangulations qu'il en avait été fait dans le siècle précédent et l'accroissement du nivellement s'est élevé au double des nivellements effectués avant 1929.

Il est très heureux que l'intérêt croissant pour les travaux géodésiques se soit manifesté antérieurement à l'époque à laquelle le Congrès des États-Unis a voté des fonds pour l'exécution de grands travaux publics afin de remédier au chômage. En raison de cet intérêt, le Gouvernement a reconnu les opérations de levés comme étant une œuvre publique importante, et a fait, en conséquence, de sérieuses allocations de fonds pour les poursuivre. Il y a maintenant sur le terrain 51 détachements de triangulation et 76 détachements de nivellement appartenant au Coast and Geodetic Survey. Par mois, approximativement 2000 milles de chaînes s'ajoutent au réseau géodésique et 12000 milles de lignes au réseau de nivellement.

On a augmenté considérablement le nombre des mathématiciens et calculateurs employés à la compensation des observations de campagne et à la préparation des impressions. Il y a maintenant plus de 200 personnes travaillant au *Coast and Geodetic Survey*.

Les projets actuellement en cours pour les opérations géodésiques comportent l'établissement de chaînes de premier ordre et de lignes de nivellement de premier ordre, à des intervalles de 100 milles. Dans les zones intermédiaires, des chaînes de second ordre et des lignes de nivellement seront espacées de 25 milles. Les règles adoptées pour ces opérations géodésiques sont celles fixées par l'Association internationale de Géodésie.

A vrai dire la triangulation de second ordre du *Coast and Geodetic Survey* est plus dense qu'il ne serait nécessaire pour satisfaire à ces règles internationales. Les instruments et méthodes employés sont les mêmes que pour le premier ordre. Les seules différences sont : l'erreur maximum de fermeture acceptable pour un triangle est plus grande que dans la triangulation de premier ordre; une chaîne peut plus fréquemment se composer de simples triangles.

Le nivellement de deuxième ordre est exécuté avec les mêmes instruments et méthodes que celui du premier ordre, mais on ne nivelle chaque ligne que dans un sens, à moins que le circuit dont elle fait partie n'ait pas une erreur de fermeture inférieure à la limite fixée. Dans ce cas on effectue un second nivellement de la ligne.

Les autres opérations géodésiques entreprises maintenant sont des déterminations astronomiques de latitude, longitude et azimut en des points

de Laplace, utilisés dans la compensation de la triangulation; des mesures de bases fournissant des contrôles pour les longueurs des côtés des triangles; enfin des déterminations de l'intensité de la pesanteur.

La triangulation et le nivellement fournissent, on le sait, le canevas de la topographie. Il est permis de penser qu'un programme d'achèvement de la carte topographique des États-Unis sera suivi très prochainement. Des cartes topographiques existent pour la moitié de la surface des États-Unis, mais la moitié au moins de ces cartes sont si périmées qu'elle devraient être refaites.

En dressant le programme des travaux de toute nature à poursuivre dans notre pays, le Gouvernement doit posséder la connaissance du terrain fournie par les cartes topographiques. De telles cartes sont d'une importance vitale pour le développement normal d'un pays.

M. **P.-A. Dangeard** présente les fascicules I à VI de la 26e série de la Revue *Le Botaniste* qu'il dirige; le volume contient 700 pages et 52 planches : il renferme, avec ses travaux personnels, un certain nombre de Mémoires dus à différents collaborateurs et élèves.

ÉLECTIONS.

M. **Albert Francis Blakeslee** est élu Correspondant pour la Section de Botanique, en remplacement de M. *Chodat* décédé, par 44 suffrages contre 1 à M. *F. Went*.

CORRESPONDANCE.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale, parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

Amiral Violette. *La Géométrie et les instruments d'optique*. Complément : *Les correcteurs*.

CALCUL DES PROBABILITÉS. — *Solution générale de l'équation de Chapman.* Note (¹) de M. **Maurice Fréchet**, présentée par M. Hadamard.

Soit V un domaine de l'espace à ν dimensions. L'équation de Chapman relative à V est

$$\text{(C)} \qquad F(M, s; P, t) = \int_V F(M, s; Q, u) F(Q, u; P, t)\, dQ \qquad (s < u < t).$$

Cette équation a été rencontrée dans l'étude du *mouvement brownien*, puis dans la théorie des *probabilités en chaîne*. De plusieurs côtés ont été publiées *des* solutions, de formes diverses, de cette équation.

Nous allons indiquer la forme de *la* solution de cette équation qui est *la plus générale* de celles des solutions qui sont, pour chaque couple fixe de valeurs de s et de $t (s < t)$, de carrés doublement sommables sur V. Le raisonnement à faire est presque immédiat. Il suffit d'appliquer aux solutions cherchées de l'équation de Chapman les propriétés générales, que nous allons résumer, des fonctions de carrés doublement sommables.

Une fonction $f(M, P)$ est de carré doublement sommable sur V quand l'intégrale $\int_V \int_V f^2(M, P)\, dM\, dP$ est finie.

Si $X_1(M)$, $X_2(M)$, ... est l'un quelconque des systèmes orthonomés et complets sur V de fonctions de carré sommable sur V, on peut former une série double

$$\sum_{jk} f_{jk} X_j(M) X_k(P),$$

qui converge vers $f(M, P)$ en double moyenne quadratique. C'est-à-dire que

$$(1) \qquad \int_V \int_V \Big[f(M, P) - \sum_{\substack{j \leq n \\ k \leq p}} f_{jk} X_j(M) X_k(P) \Big]^2 dM\, dP$$

tend vers zéro avec $1/n + 1/p$. Et l'on écrit

$$(2) \qquad f(M, P) \approx \sum_{jk} f_{jk} X_j(M) X_k(P).$$

Enfin, on a

$$(3) \qquad \int_V \int_V f^2(M, P)\, dM\, dP = \sum_{jk} f_{jk}^2.$$

(¹) Séance du 21 janvier 1935.

Si $g(M, P)$, $h(M, P)$ sont aussi deux fonctions de carrés sommables, si g_{jk}, h_{jk} sont les coefficients de leurs développements, et si

$$(4) \qquad f(M, P) = \int_V g(M, Q)\, h(Q, P)\, dQ,$$

on a

$$(5) \qquad f_{jk} = \sum_i g_{ji} h_{ik}.$$

Il suffit maintenant d'appliquer ces résultats généraux pour voir que *la solution la plus générale de l'équation* (C), dans la famille des fonctions de carrés doublement sommables sur V, s'exprime [1] par un développement en double moyenne quadratique

$$(6) \qquad F_0(M, s; P, t) \approx \sum_{jk} \gamma_{jk}(s, t)\, X_j(M)\, X_k(P) \qquad (s < t),$$

où les fonctions $\gamma_{ik}(s, t)$ *sont les solutions les plus générales* — parmi celles pour lesquelles la série double $\sum_{jk} \gamma_k^2(s, t)$ est convergente — *de l'équation fonctionnelle*

$$(I) \qquad \gamma_{jk}(s, t) = \sum_{i=1}^{i=+\infty} \gamma_{ji}(s, u)\, \gamma_{ik}(u, t) \qquad (s < u < t).$$

On voit qu'on a ainsi ramené l'équation de Chapman (C) à une équation fonctionnelle (I) de forme tout à fait analogue mais de type plus simple. Car les deux *points* variables M, P dont dépendait la solution de (C) s'y trouvent remplacés par deux indices *entiers* j, k dont dépend la solution de (I) et le rôle de l'*intégration* dans (C) est tenu dans (I) par une *sommation*.

---

(1) A vrai dire, la fonction F_0 ainsi obtenue sera seulement solution de l'équation obtenue en remplaçant dans l'équation de Chapman le signe $=$ par le signe $\approx$. Mais si F_1 est une solution de l'équation de Chapman elle-même, alors parmi les solutions obtenues figurera une fonction F_0 telle que $F_1 = F_0 + \theta$ avec $\int_V \int_V \theta^2\, dM\, dP = 0$. Et si, par exemple, F_1 est une fonction *continue* de M et de P, on obtiendra F_1 à partir de F_0, au moyen de l'égalité

$$F_1(M', s; P', t) = \lim_{\substack{v \to M' \\ w \to P}} \frac{\int_v \int_w F_0(M, s; P, t)\, dM\, dP}{\int_v \int_w dM\, dP}.$$

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Application de la théorie des fonctions moyenne-périodiques à la résolution des équations de Fredholm-Nörlund.* Note de M. **Jacques Delsarte**, présentée par M. Henri Villat.

Nous reprenons les notations employées dans deux Notes antérieures [1]. Nous avons appelé les équations de Fredholm-Nörlund les équations intégrales linéaires de la forme

$$(1) \qquad \partial_x[f(\xi)] \equiv \int_0^a K(\xi) f(x+\xi)\, d\xi = \varphi(x).$$

Le noyau $K(x)$ défini dans l'intervalle (O, a) est supposé à variation bornée dans cet intervalle, $K(O+O)$ et $K(a-O)$ n'étant pas nuls; de plus la partie continue de $K(x)$ doit être absolument continue. Les fonctions f et φ sont à variation bornée dans tout intervalle fini.

On peut, pour résoudre ces équations, se placer à deux points de vue. Tout d'abord, remarquant que la fonction inconnue $f(x)$ est évidemment déterminée à une fonction moyenne-périodique près, on peut chercher à former une solution particulière, analogue à la somme de Nörlund pour les équations aux différences finies; c'est ce que nous avons fait précédemment [2]. La formation de cette solution particulière exige d'ailleurs un certain nombre d'hypothèses supplémentaires; la fonction donnée φ doit être dérivable jusqu'à un certain ordre, et ses dérivées doivent remplir une condition d'uniforme convergence pour les valeurs infinies de la variable. Nous allons ici envisager le problème comme un problème de prolongement; nous supposerons que la fonction inconnue $f(x)$ nous est donnée dans un intervalle de longueur a, par exemple, pour $0 \leq x \leq a$. Nous nous proposons de la déterminer pour toutes les valeurs de la variable.

Nous poserons, comme nous l'avons toujours fait,

$$A(z) = \partial_0[e^{z\xi}],$$

et nous supposerons que l'origine n'est pas un zéro de cette fonction entière, et que ses zéros $\lambda_1, \lambda_2, \ldots, \lambda_n, \ldots$ sont simples, afin de réduire l'écriture. On peut alors énoncer le théorème suivant :

Si l'équation (1) *a une solution prenant les valeurs données dans l'intervalle* (O, a), *cette solution est unique, son expression est donnée dans l'inter-*

---

(1) *Comptes rendus*, **198**, 1934, p. 330 et 535.
(2) *Comptes rendus*, **198**, 1934, p. 535.

valle $(u, u+a)$, *u désignant un nombre réel quelconque, par la série*

$$\frac{\varphi(u)}{A(0)} + \sum_n \frac{e^{\lambda_n x}}{A'(\lambda_n)} \left\{ \frac{e^{-\lambda_n u}\varphi(u)}{\lambda_n} + \int_0^u e^{-\lambda_n \xi}\varphi(\xi)\,d\xi + \delta_0 \left[\int_0^{\xi} e^{\lambda_n(\xi-\eta)} f(\eta)\,d\eta \right] \right\}.$$

Sous l'hypothèse faite, cette série converge pour toutes les valeurs réelles des variables x *et* u *vérifiant les inégalités* $u < x < u+a$, *et elle a pour somme* $1/2[f(x+0)+f(x-0)]$. *On remarquera que le calcul des différents termes de cette série ne fait intervenir que les valeurs données de* $f(x)$ *dans l'intervalle* $(0, a)$; *de plus, même si l'hypothèse faite n'est pas remplie, c'est-à-dire si l'équation proposée n'a aucune solution prenant les valeurs données dans* $(0, a)$, *la série converge pour* $u = 0$, *et représente* $f(x)$ *dans cet intervalle.*

Dans le cas où le noyau K a une dérivée première bornée, on peut évidemment déterminer la fonction inconnue de proche en proche, dans les intervalles

$$(0, a); \quad (a, 2a); \quad (2a, 3a); \quad \ldots; \quad (na, \overline{n+1}\,a); \quad \ldots,$$

par résolution d'une infinité d'équations de Volterra de première espèce; on peut affirmer alors que la série précédente converge et représente la solution, qui est obtenue ainsi de façon beaucoup plus directe.

THÉORIE DES FONCTIONS. — *Sur la représentation des fonctions automorphes appartenant aux groupes de genre zéro.* Note (¹) de M. **P. J. Myrberg**, présentée par M. Gaston Julia.

1. Nous avons montré (²) que, pour certains groupes de genre zéro auxquels conduit l'uniformisation des surfaces hyperelliptiques, on peut représenter les fonctions automorphes correspondantes par des séries et des produits non absolument convergents ayant la forme canonique simple

$$(1) \qquad \sum \frac{A_\nu}{z - a_\nu} \quad \text{ou} \quad \prod \frac{z - b_\nu}{z - a_\nu}.$$

Dans ce qui suit, nous allons faire voir que notre méthode s'applique à tout groupe fuchsien de genre zéro.

Soient B un domaine fondamental du groupe considéré Γ et $x(z)$ une

(¹) Séance du 14 janvier 1935.

(²) *Comptes rendus*, 197, 1933, p. 730.

fonction automorphe principale correspondante. Soient $e_1, e_2, \ldots, e_N$ les points du plan des x qui correspondent aux sommets de B et λ_ν l'ordre de ramification de la fonction inverse $z(x)$ au point e_ν. Nous nous appuyons sur le lemme suivant, dont nous omettons ici la démonstration :

« Il est toujours possible de construire une surface W riemannienne algébrique de genre un ayant des points de ramification seulement au-dessus des poinis e_ν, et cela de telle manière que l'ordre de ramification soit un diviseur du nombre correspondant λ_ν. »

Les fonctions rationnelles de la surface W sont automorphes par rapport à un sous-groupe d'indice fini Γ'. Ce groupe fuchsien contient évidemment comme sous-groupe invariant un groupe Γ_u dont les substitutions laissent invariante l'intégrale elliptique de la première espèce, u, appartenant à la surface W. Le groupe Γ_u est un groupe fuchsoïde ; dans son domaine fondamental, composé d'un nombre infini de polygones de Γ', la fonction $u(z)$ prend exactement une fois toute valeur finie donnée.

De plus, on peut regarder le groupe Γ_u comme limite d'une suite infinie de groupes fuchsiens de genre zéro, qui sont proprement discontinus sur certaines parties de la circonférence du cercle principal. Comme on sait, les fonctions automorphes correspondantes peuvent être représentées par des expressions de la forme (1) qui sont absolument convergentes. Il en résulte, pour les fonctions automorphes du groupe Γ_u, des développements de la même forme, mais dont la convergence, cette fois, n'est pas absolue. L'ordre dans lequel il faut ranger les termes ou les facteurs s'explique aisément à l'aide du réseau des parallélogrammes du plan des u.

2. En combinant les expressions obtenues pour la fonction $u(z)$ avec les expressions connues des fonctions elliptiques, on trouve des développements de la même forme (1) qui représentent directement les fonctions automorphes du groupe Γ. En même temps, on est amené à construire une suite infinie de polygones convexes $L_1, L_2, L_3, \ldots$, intérieurs les uns aux autres, qui convergent vers la circonférence du cercle principal H de telle façon que l'on ait

$$(2) \qquad \lim_{n \to \infty} \int_{L_n} \frac{\mathcal{F}(\zeta)}{\zeta - z} d\zeta = 0$$

pour chaque fonction automorphe de Γ.

On arrive à une autre représentation remarquable en utilisant des fonctions thêtaelliptiques et en les combinant avec notre fonction $u(z)$. On obtient ainsi pour chaque fonction automorphe de Γ une expression de la

forme

$$\mathcal{F}(z) = \frac{f_1(z)}{f(z)},$$

où $f(z)$, $f_1(z)$ sont des fonctions régulières à l'intérieur de H qui, pour chaque substitution $S(z)$ de Γ', vérifient une équation de la forme

$$f[S(z)] = e^{a_S u(z) + b_S} f(z). \tag{3}$$

C'est là une généralisation nouvelle des fonctions thêta, entièrement différente de celle de Poincaré.

MÉCANIQUE ONDULATOIRE. — *Sur les matrices de la théorie du photon.* Note de M. **Gérard Petiau**, présentée par M. Louis de Broglie.

M. Louis de Broglie a proposé [1] pour équation d'onde du photon, l'équation

$$\frac{1}{c}\frac{\partial \Phi_{ik}}{\partial t} = (A_1)_{ik,lm}\frac{\partial \Phi_{lm}}{\partial x} + (A_2)_{ik,lm}\frac{\partial \Phi_{lm}}{\partial y} + (A_3)_{ik,lm}\frac{\partial \Phi_{lm}}{\partial z} + 2\varkappa\mu_0 c (A_4)_{ik,lm}\Phi_{lm}$$

obtenue par fusion des équations de Dirac du corpuscule et de l'anticorpuscule, les $(A_p)_{ik,lm}$ $(p = 1, 2, 3, 4)$ étant des matrices à 16 lignes et 16 colonnes qui ont été écrites par Louis de Broglie et J. Winter [2] sous la forme

$$(A_p)_{ik,lm} = (A'_p)_{ik,lm} + (B_p)_{ik,lm} \tag{1}$$

avec

$$(A'_p)_{ik,lm} = \frac{1}{2}(\alpha_p)_{il}\,\delta_{km}, \qquad (B_p)_{ik,lm} = \frac{1}{2}(-1)^{p+1}(\alpha_p)_{km}\,\delta_{il},$$

les α_p étant les matrices de Dirac liées par les relations

$$\alpha_p\alpha_q + \alpha_q\alpha_p = 0, \qquad (\alpha_p)^2 = 1 \qquad (p \neq q). \tag{2}$$

Les A′ et les B possèdent alors les propriétés

$$\left\{\begin{array}{l} A'_i B_j = B_j A'_i, \qquad A'_i A' + A'_j A'_i = 0, \qquad B_i B_j + B_j B_i = 0 \\ \qquad (A'_i)^2 = \frac{1}{4}, \quad (B_i)^2 = \frac{1}{4} \end{array}\right. \qquad (i, j = 1, 2, 3, 4). \tag{3}$$

On n'a pas entre les A_p de relations analogues aux relations (2), mais

(1) Louis de Broglie, *Une nouvelle conception de la lumière*, Paris 1934.
(2) *Comptes rendus*, 199, 1934, p. 813.

on peut chercher, en utilisant les relations (3), s'il n'existe pas entre les A_p des relations plus générales.

On trouve alors facilement :

(4) $$A_p A_q A_r + A_r A_q A_p = 0 \qquad (p \neq q \neq r),$$

(5) $$A_p A_q^2 + A_q^2 A_p = A_p \qquad (p \neq q),$$

(6) $$A_p A_q A_p = 0 \qquad (p \neq q).$$

(7) $$(A_p)^3 = A_p.$$

Les relations (4) et (5) peuvent se condenser sous la forme

$$A_p A_q A_r + A_r A_q A_p = \delta_{qr} A_p \qquad \left(p \neq \begin{Bmatrix} q \\ r \end{Bmatrix}\right).$$

De l'égalité $(A_p)^3 = A_p$ on ne peut déduire $A_p^2 = 1$ car les matrices A_p n'ont pas d'inverses, leurs déterminants étant nuls.

On pourrait se demander si les A_p sont les seules matrices satisfaisant aux relations (4), (5), (6), (7). Il n'en est rien, car si l'on pose

$$\gamma_1 = A_1 A_4 + A_4 A_1; \qquad \gamma_2 = A_2 A_4 + A_4 A_2; \qquad \gamma_3 = A_3 A_4 + A_4 A_3; \qquad \gamma_4 = A_4,$$

les matrices γ_p satisfont aux mêmes conditions que les A_p. De plus les γ_p sont telles que l'on a

$$\gamma_1 \gamma_2 - \gamma_2 \gamma_1 = A_1 A_2 - A_2 A_1.$$

Toutefois on n'a pas $\gamma_1 \gamma_4 = A_1 A_4$ ni $\gamma_1 \gamma_2 \gamma_4 = A_1 A_2 A_4$.

Les formules (4), (5), (6) et (7) permettent de rechercher facilement les combinaisons hermitiques susceptibles de représenter des grandeurs physiques.

Les combinaisons hermitiques les plus simples sont :

$$\begin{array}{ccc}
A_1 A_4 + A_4 A_1; & A_2 A_4 + A_4 A_2; & A_3 A_4 + A_4 A_3; \\
i[A_1 A_4 - A_4 A_1]; & i[A_2 A_4 - A_4 A_2]; & i[A_3 A_4 - A_4 A_3]; \\
A_1 A_2 + A_2 A_1; & A_2 A_3 + A_3 A_2; & A_3 A_1 + A_1 A_3; \\
i[A_1 A_2 - A_2 A_1]; & i[A_2 A_3 - A_3 A_2]; & i[A_3 A_1 - A_1 A_3]; \\
i[A_1 A_2 + A_2 A_1] A_4; & i[A_2 A_3 + A_3 A_2] A_4; & i[A_3 A_1 + A_1 A_3] A_4; \\
i[A_1 A_2 + A_2 A_1] A_3; & i[A_2 A_3 + A_3 A_2] A_1; & i[A_3 A_1 + A_1 A_3] A_2; \\
i[A_1 A_2 - A_2 A_1] A_4; & i[A_2 A_3 - A_3 A_2] A_4; & i[A_3 A_1 - A_1 A_3] A_4; \\
i[A_1 A_2 - A_2 A_1] A_3; & i[A_2 A_3 - A_3 A_2] A_1; & i[A_3 A_1 - A_1 A_3] A_2;
\end{array}$$

$$A_1 A_2 A_3 A_4 + A_4 A_3 A_2 A_1.$$

HYDRAULIQUE. — *Sur divers problèmes aux limites de la théorie des intumescences.* Note de M. **Pierre Massé**, présentée par M. Henri Villat.

Nous avons traité dans une Note précédente un problème mixte dans lequel on se donnait l'intumescence de débit produite en tête d'un bief indéfini ($s = 0$), supposé en régime uniforme à l'origine des temps ($t = 0$).

Les méthodes employées peuvent être étendues à divers problèmes aux limites.

I. *Réflexion des intumescences.* — On déduit de l'étude des intégrales (q) que toute propagation-amont est l'image d'une propagation-aval, deux points homologues ayant des abscisses égales et opposées, deux époques homologues correspondant au passage d'un même signal émis de la section-origine avec les célérités respectives V et V' vers l'aval et vers l'amont, et deux débits homologues étant liés par la formule $q' = q \,.\, e^{-3as}$.

La perturbation ($-q'$) peut être alors considérée comme le résultat de la réflexion de la perturbation (q) dans la section-origine. On peut ainsi traiter de proche en proche le problème des réflexions successives d'une perturbation aux deux extrémités d'un bief, étant admis que le régime préexistant est uniforme et que la totalité du débit supplémentaire est emmagasinée, ce qu'il est possible de réaliser au moyen d'un déversoir à pertuis convenablement manœuvré. On obtient en particulier la formule du régime permanent limite dans lequel $q = 0$ et $h = \mathrm{W}\,\frac{3ae^{-3al}}{1\,e^{-3al}}\,e^{3as}$, W étant le volume total injecté et l la longueur du bief.

II. *Injection de débit au milieu d'un canal.* — Lorsque le débit supplémentaire est injecté, non plus en tête d'un bief, mais au milieu d'un canal indéfini vers l'aval et vers l'amont, on résout le problème en considérant deux intégrales q et q' dont la superposition produit une discontinuité dans la section d'injection. Les deux fonctions F et F' entrant dans les intégrales se déterminent en écrivant que les discontinuités de débit et de flux d'énergie sont égales au débit et au flux d'énergie injectés. On en déduit les lois du phénomène, qui se différencie d'une propagation-aval pure et simple à cause de l'emmagasinement (temporaire ou permanent) de débit vers l'amont, d'où résulte un résidu d'intumescence plus important, de l'ordre de grandeur de $e^{-\nu t}t^{-1/2}$.

III. *Intumescences en régime permanent non uniforme.* — Un bief limité comporte presque toujours à l'aval un remous d'exhaussement, de telle

sorte que le régime antérieur à la perturbation q est permanent, mais non uniforme.

Les petites perturbations sont encore régies par une équation aux dérivées partielles linéaires et du second ordre, *mais dont les coefficients sont variables avec s.*

Les méthodes précédentes s'étendent à ce cas en considérant cette fois des solutions particulières de la forme $e^{i\omega t - i\int_0^s \psi(s)ds}$, la relation entre λ et ω étant remplacée par une équation de Riccati à laquelle doit satisfaire ψ et dont les coefficients dépendent de ω.

On retrouve des circonstances analogues à celles du régime uniforme en étudiant l'équation de Riccati autour de $\omega = \infty$. Pour cela, on pose $\mu = 1/\omega$, $\varphi = 1/\psi$, et l'on cherche des solutions de la forme

$$\varphi(x) = \mu\varphi_1(x) + \mu^2\varphi_2(x) + \mu^3\varphi_3(x) + \ldots.$$

On trouve ainsi deux développements, φ et φ', correspondant l'un à une propagation-aval, l'autre à une propagation-amont, de telle sorte que les différents problèmes aux limites se résolvent encore par la superposition de deux propagations de sens inverses. Les premiers termes des développements φ_1 et φ'_1 sont d'ailleurs égaux aux célérités V et V' des fronts d'onde.

ASTRONOMIE PHYSIQUE. — *Étude spectrophotométrique du rayonnement de courte longueur d'onde de quelques étoiles.* Note de MM. **Daniel Barbier**, **Daniel Chalonge** et **Étienne Vassy**, présentée par M. Ernest Esclangon.

Nous avons décrit [1] une méthode et un appareillage permettant de résoudre un certain nombre de problèmes de spectrophotométrie stellaire, en évitant diverses difficultés importantes rencontrées jusqu'ici. Nous venons d'en commencer l'application à l'étude des spectres continus de quelques étoiles des premiers types spectraux, entre 4500 et 3100 Å.

Le spectrographe utilisé est du même type que celui précédemment décrit, mais environ 3 fois plus lumineux. Pour réduire l'absorption atmosphérique dans l'ultraviolet, nous avons choisi comme lieu d'observation la Station scientifique du Jungfraujoch (alt. 3457^{m}, pression moyenne 505^{mm}), en Suisse. Le tube à hydrogène, toujours utilisé comme source de compa-

---

(1) *Comptes rendus*, **198**, 1934, p. 2139, et *Revue d'Optique*, **13**, 1934, p. 199.

raison, était placé à 600^m du spectrographe. Sa courbe de répartition énergétique pour le régime électrique employé a été déterminée à nouveau, entre 3000 et 4500 Å par comparaison avec une lampe étalon à ruban de tungstène sous enveloppe de silice fondue.

Les résultats ont tous été obtenus au cours de trois belles nuits d'observation consécutives, du 16 au 19 août 1934. Les valeurs de la densité optique de l'atmosphère pour les diverses radiations ont été soigneusement déterminées au cours de chacune des nuits d'observation en suivant les variations du spectre de Véga entre les distances zénithales 8° (passage au méridien) et 67°. Les diagrammes représentant les variations de la densité optique de l'atmosphère (pour la pression 505^{mm}), en fonction de $10^{15}\lambda^{-4}$ (où λ est exprimé en Å), pour les longueurs d'onde supérieures à 3300 Å, sont des droites ayant comme pente 0,030. Les ordonnées à l'origine de ces droites sont respectivement 0 (nuit du 16 au 17, atmosphère purifiée par les orages des jours précédents), 0,03 (nuit du 17 au 18, vent violent, quelques poussières ou cristaux de neige soulevés), 0,025 (nuit du 18 au 19).

Pour chacune des étoiles étudiées (dont la plupart sont des types A et B), la courbe qui représente la variation du logarithme de l'intensité du fond continu en fonction de λ, entre 4500 et 3100 Å, a l'allure des courbes publiées dans l'un des articles cités plus haut [1] : elle se compose en général de deux segments de droite relatifs, l'un à la région 4500-3700 Å, l'autre aux longueurs d'onde inférieures à 3700 et 3710 Å [2] qui subissent l'absorption continue de l'hydrogène. Le premier segment de droite permet de déterminer la température effective T de l'étoile [3]. En admettant que l'étoile rayonne comme un corps noir de température T, on peut prolonger cette première partie de la courbe du côté des courtes longueurs

---

(1) *Revue d'Optique*, **13**, 1934, p. 205.

(2) La discontinuité se produit en général entre 3700 et 3710 Å, mais elle peut s'observer dès 3740 Å (ζ Oph.), ou, au contraire, pour une longueur d'onde plus voisine de la limite de la série de Balmer (3660 Å pour α Cygni).

(3) Cette température est, en réalité, relative au petit intervalle 4000-4500 Å car, entre 4000 et 3700 Å, les raies de Balmer, trop serrées, empêchent de voir le fond continu. Nous nous proposons de prolonger notre étude du côté du rouge de façon à préciser cette température si toutefois elle a un sens, c'est-à-dire si la photosphère de l'étoile rayonne comme un corps noir.

d'onde et déterminer ainsi pour chaque valeur de λ la densité optique D_λ de l'atmosphère d'hydrogène. On trouve, en général, que D_λ est une fonction sensiblement linéaire de λ :

$$D_\lambda = D_{3700} + p(3700 - \lambda).$$

Le tableau suivant résume les résultats obtenus. Les trois premières colonnes donnent respectivement le nom de l'étoile, son type spectral et sa magnitude visuelle. Les trois suivantes font connaître les valeurs de T, D_{3700} et p.

Étoile.	Type.	Mag.	T.	D_{3700}.	$p \times 10^5$.
α And.	A_{0p}	2,2	18000°	0,35	+4
β Cas.	F_5	2,4	7000	0,285	(1)
γ Peg.	B_2	2,9	25000	0,135	−7
γ Cas.	B_{0e}	2,3	16500	−0,085 (2)	+10
δ Cas.	A_5	2,8	11500	0,49	0
α U. Mi.	F_8	2,1	5500	0,305	−29
β Per.	B_8	2,3	14000	0,32	−7
η Tau.	B_{5p}	3,0	16000	0,36	−5
ζ Per.	B_1	2,9	14000	0,075	−9
ε Per.	B_1	3,0	23500	0,09	−15
ζ Tau.	B_{3p}	3,0	30000	0,21	−15
ε U. Ma.	A_{0p}	1,7	14500	0,55	+17
η U. Ma.	B_3	1,9	22000	0,23	−2
ζ Oph.	B_0	2,7	18500	0,04	0
α Aql.	A_5	0,9	11000	0,45	(1)
α Cyg.	A_{2p}	1,3	12000	0,42	+13

La connaissance de résultats tels que les précédents permettra sans doute, lorsqu'elle sera étendue à un plus grand nombre d'étoiles, de préciser nos connaissances sur la constitution des atmosphères stellaires.

---

(1) L'absorption n'est pas fonction linéaire de λ.

(2) Le signe − indique que la discontinuité correspond à une émission et non à une absorption : $|D_\lambda|$, qui n'est plus alors une densité optique, permet de calculer l'accroissement d'émission dû à l'hydrogène.

ÉLECTROCHIMIE. — *Sur l'électrolyse du chlorure de zinc en solution dans les mélanges d'eau et d'alcool éthylique.* Note de M. **Claude Charmetant**, présentée par M. G. Urbain.

J'ai étudié l'électrolyse des solutions hydroalcooliques de chlorure de zinc à diverses concentrations en alcool; les solutions employées sont à 30^g ou 40^g de chlorure de zinc au litre, les densités de courant utilisées sont de 1, 2 ou 4 ampères au décimètre carré.

1. *Électrolyse des solutions à* 300^g *d'alcool au litre.* — Avec la densité de courant de 2 ampères au décimètre carré, il se forme à l'anode des bulles très fines de chlore qui réagissent presque complètement avec les solvants eau et alcool en formant de l'acide chlorhydrique et en oxydant l'alcool à l'état d'aldéhyde (la quantité de chlore dégagé dans l'atmosphère est négligeable). La transformation du chlore en acide est sensiblement complète : on vérifie, en utilisant la méthode Charpentier-Volhardt, qu'il y a la même quantité d'ions Cl^- en solution avant et après l'électrolyse; l'alcool est oxydé à l'état d'aldéhyde, on dose cet aldéhyde en ajoutant une quantité connue de bisulfite et en titrant en retour par l'iode : on constate qu'il s'est formé seulement 50 à 60 pour 100 de la quantité théorique d'aldéhyde. On vérifie d'autre part qu'il ne se forme point d'acide acétique.

A la cathode il se dépose du zinc en même temps qu'il se dégage de l'hydrogène; le zinc formé n'est ni très adhérent ni très compact : par frottement, il se détache facilement et tombe en poussière. On analyse le zinc en le précipitant à l'état de phosphate ammoniaco-zincique; au début de l'électrolyse le dépôt est blanchâtre : le zinc est souillé de petites quantités d'oxychlorure de zinc (1 à 2 pour 100 d'impuretés après 1 heure), puis le dépôt devient de plus en plus gris et l'analyse révèle qu'il devient de plus en plus pur en zinc (0,2 pour 100 d'impuretés après 2 heures) : l'oxychlorure est peu à peu dissous par l'acide chlorhydrique formé à l'anode et qui a diffusé vers la cathode, mais en même temps une partie du zinc déposé est attaqué par cet acide avec dégagement d'hydrogène; la teneur en acide allant en augmentant, la quantité d'hydrogène augmente de plus en plus rapidement. Le rendement du courant employé pour le dépôt de zinc va en diminuant : pour une solution à 30^g de chlorure de zinc au litre, il est d'environ 96 pour 100 après 1 heure, diminue régulièrement

et n'est plus que 75 pour 100 après 4 heures. En recueillant l'hydrogène, on vérifie que la somme

(atomes de zinc déposés + molécules d'hydrogène dégagées)

est bien égale au nombre de molécules de chlorure de zinc décomposées, calculé d'après la loi de Faraday.

Sous la densité de 4 ampères au décimètre carré les phénomènes sont les mêmes, mais les rendements en zinc sont bien plus faibles (77 pour 100 après 1 heure, 46 pour 100 après 3 heures), le zinc déposé est très pur mais aussi très cristallin. Au contraire sous 1 ampère au décimètre carré les rendements sont bien meilleurs, le zinc est très adhérent, mais n'est pas pur, il contient de l'oxychlorure (environ 5 pour 100 d'impuretés).

2. *Électrolyse des solutions à diverses concentrations en alcool.* — Tout se passe à peu près comme dans l'alcool à 300^g au litre. Pour les faibles concentrations en alcool, une petite partie du chlore formé se dégage à l'état libre dans l'atmosphère (4 pour 100 et 3 pour 100 pour les solutions à 38^g et à 76^g au litre sous 2 ampères au décimètre carré), tout le reste réagit sur le solvant comme on l'a vu précédemment; pour les concentrations supérieures en alcool le chlore passe totalement à l'état d'acide chlorhydrique, Le zinc, déposé à la cathode, bien adhérent avec des solutions peu chargées en alcool, devient de plus en plus cristallin quand la proportion d'alcool augmente : dès la concentration de 450^g au litre, le zinc se dépose en formant des arborescences qui pour la plus grande partie tombent au fond du vase à électrolyse. Les rendements en zinc sont du même ordre que pour la solution à 300^g au litre, sauf pour les fortes concentrations en alcool; on constate alors une très sensible diminution de rendement : avec 600^g d'alcool au litre sous 2 ampères au décimètre carré, les rendements en zinc sont d'environ 82 pour 100 après 1 heure, et 49 pour 100 après 4 heures.

ÉLECTROCHIMIE. — *Sur le mécanisme de l'action de certains colloïdes dans les bains électrolytiques.* Note de M. **Pierre Jacquet**, présentée par M. G. Urbain.

J'ai montré [1] que l'étude systématique de certains colloïdes hydrophiles de caractères différents (protéines, peptones, gommes et dextrine), au point de vue de leur action sur le dépôt électrolytique du cuivre, permet de

(1) *Comptes rendus*, **195**, 1932, p. 952; **198**, 1934, p. 1313.

diviser ces substances en deux groupes bien distincts : le premier constitué par les protéines et leurs produits de dégradation (peptones), le deuxième comprenant les gommes arabique et adragante et la dextrine. Les colloïdes du premier groupe agissent énergiquement sur le dépôt électrolytique à des concentrations de l'ordre de quelques milligrammes par litre, les gommes et la dextrine ont une action beaucoup plus faible même aux concentrations élevées. Les protéines possèdent donc des propriétés tout à fait particulières qui les rendent très actives dans l'électrolyse. L'étude de l'adhérence et de la structure des dépôts électrolytiques de cuivre m'a permis de montrer que ces colloïdes sont retenus très fortement par les surfaces métalliques ([1]), c'est-à-dire subissent une adsorption qui doit être liée au caractère dipolaire très marqué des molécules protéiques. On peut penser qu'il se forme sur la surface du métal une couche plus ou moins épaisse de molécules protéiques; il y aurait donc à l'interface solution de protéine-métal un phénomène analogue à celui qui se produit à la limite solution de protéine-atmosphère gazeuze; on sait que dans ce dernier cas les molécule protéiques se concentrent à la surface de la solution et produisent ainsi un abaissement de la tension superficielle ([2]).

Les protéines et les peptones sont fixées non seulement par le cuivre mais aussi par tous les autres métaux essayés (nickel, fer, cadmium, platine). Il est par contre impossible de mettre en évidence des phénomènes analogues avec les gommes et la dextrine.

L'action des colloïdes hydrophiles sur les dépôts électrolytiques doit donc être liée à la facilité plus ou moins grande avec laquelle ces substances se fixent par adsorption sur les cristaux métalliques. Ceci est encore confirmé par le fait qu'il est possible d'obtenir dans un bain de sulfate de cuivre pur des dépôts dont la structure se rapproche beaucoup de celle du cuivre déposé en présence de protéines : il suffit d'immerger alternativement la cathode dans la solution électrolytique et dans une solution aqueuse diluée de protéine, chaque immersion étant naturellement suivie d'un lavage énergique. On obtient, dans ces conditions, des dépôts relativement brillants dont la structure, très différente de celle du cuivre normal, ressemble à celle du cuivre déposé dans un bain renfermant une quantité notable de protéine. Le courant électrique n'est donc pas indispensable pour entraîner les molé-

---

([1]) *Comptes rendus*, **196**, 1933, p. 921; **200**, 1935, p. 226.

([2]) Voir par exemple Lecomte du Noüy, *Équilibres superficiels des solutions colloïdales* (*Monogr. Inst. Pasteur*, 1929).

cules du colloïde dans le dépôt, et les phénomènes d'électrophorèse n'interviennent au cours de l'électrolyse que pour modifier la concentration de la substance active au voisinage de l'électrode et aider son intégration à l'intérieur du dépôt métallique. Au contraire, dans le cas des gommes et de la dextrine, les molécules ne peuvent parvenir dans le dépôt que grâce à leur déplacement sous l'influence du champ électrique.

La présence d'une couche d'adsorption de protéines à la surface du métal peut rendre compte également de l'élévation de la surtension d'hydrogène dans les solutions acides de ces colloïdes ([1]) et de la diminution marquée de l'attaque chimique des métaux dans ces mêmes solutions ([2]).

SPECTROSCOPIE. — *Sur la structure fine des composantes dans l'effet Paschen-Back des multiplets.* Note de M. **Pierre Jacquinot**, présentée par M. A. Cotton.

Il a déjà été montré sur plusieurs exemples ([3]) que les raies possédant une structure hyperfine donnent des triplets Paschen-Back dont les composantes montrent elles-mêmes une structure fine. Un effet analogue doit exister dans les multiplets, mais aucun exemple n'en a été donné jusqu'à présent. On peut se rendre compte facilement de la raison de cette structure : il suffit de ne pas négliger, dans les champs forts, le couplage résiduel des moments L et S quantifiés séparément par rapport au champ; ce couplage n'est autre que l'interaction AM_LM_S du spin et du champ magnétique associé à L et agissant suivant sa direction moyenne, celle du champ (A, constante du multiplet). On a alors, pour le niveau, des composantes définies par $\Delta\nu = M_L\Delta\nu_n + 2M_S\Delta\nu_n + AM_LM_S$, $\Delta\nu_n$ étant l'écart normal, grand devant A. Le nombre des composantes est le même que si l'on néglige AM_LM_S, mais elles ne sont plus tout à fait équidistantes; il en résulte, pour la raie, un nombre plus grand de composantes perpendiculaires au champ, voisines les unes des autres. Par exemple, un

([1]) C. Marie, *Revista del Museo de La Plata*, 17, 1910, p. 131; C. Marie et R. Audubert, *Bull. Soc. franç. des Électriciens*, 4e série, 3, 1923, p. 508; C. Marie et G. Lejeune, *J. Chim. phys.*, 22, 1925, p. 488.

([2]) W. Beck et F. von Hessert, *Z. f. Elektrochem.*, 37, 1931, p. 11; M. Schunkert, *Z. f. Physikal. Chem.* A, 167, 1933, p. 19; G. Lejeune, *Comptes rendus*, 199, 1934, p. 1396; W. Machu, *Korrosion und Metallschutz*, 10, 1934, p. 277.

([3]) En particulier S. Goudsmit et R. F. Bacher, *Zeits. f. Phys.*, 66, 1930, p. 1, et E. Back et J. Wulff, *Zeits. f. Phys.*, 66, 1930, p. 31.

doublet $^2P_{1/2,3/2} - {}^2S$, dont la largeur naturelle est 3/2 A, donne des composantes perpendiculaires doubles dont la séparation est A, les deux tiers de celle du doublet. Tout ce qui précède n'est vrai que pour des champs assez intenses pour donner un effet Paschen-Back absolument complet. Le cas des champs intermédiaires a été traité complètement du point de vue de la mécanique quantique pour plusieurs espèces de multiplets par K. Darwin (1). Les résultats concordent bien avec ceux de la théorie élémentaire pour les champs limites.

Pour pouvoir montrer commodément l'effet, nous avons choisi le doublet rouge 6707 du lithium dont la largeur est assez faible pour donner un effet Paschen-Back total et cependant assez grande pour donner une structure fine observable : la distance des raies D_1 et D_2 est de 0,144 Å, la structure fine à attendre est de 0,096 et, pour un champ de 4400 gauss, le $\Delta\nu$ du champ est environ 7 fois le $\Delta\nu$ du doublet.

La source est un tube en silice excité en haute fréquence entre électrodes extérieures disposées de telle sorte que la décharge s'effectue parallèlement aux lignes de force. Le meilleur fonctionnement a été obtenu en fondant du bromure de lithium sur la paroi intérieure et en remplissant le tube d'argon sous une faible pression. Le fonctionnement est assez difficile à obtenir stable et régulier, mais il n'est nullement perturbé par l'établissement du champ. Le champ, produit par le grand électroaimant de Bellevue, atteint 4400 gauss dans l'entrefer assez considérable nécessité par le tube et est uniforme sur un diamètre d'environ 2^{cm}.

Les clichés ont été faits dans le deuxième et le troisième ordre d'un grand réseau concave de Rowland. Les raies ont une largeur assez appréciable due en partie à la faible masse atomique du lithium, et variable d'ailleurs avec les conditions de fonctionnement du tube. Les composantes attendues ont été résolues sur plusieurs clichés. L'écart calculé est de 0,096 Å pour un champ infini ; en se reportant aux résultats de K. Darwin, on trouve, pour le champ utilisé, 0,091 Å pour la composante de plus grande longueur d'onde et 0,101 pour l'autre. La précision des mesures ne peut pas être très grande à cause de la largeur des raies, mais les écarts trouvés s'accordent assez bien avec les écarts prévus : ils sont de $0,082 \pm 0,007$ Å et $0,102 \pm 0,005$ Å, le plus grand étant bien celui de la raie de courte longueur d'onde.

(1) *Proc. Roy. Soc.*, **118**, 1928, p. 264.

SPECTROSCOPIE. — *Sur l'affaiblissement magnétique de la fluorescence de* Te^2 *et* S^2. Note de M. **Ion I. Agarbiceanu**, présentée par M. A. Cotton.

Genard [1] et Smoluchowski [2] ont montré que le champ magnétique affaiblit inégalement les différents termes *d'une même série* de fluorescence dans le cas des vapeurs de Te^2 et S^2, ce qui n'était pas le cas pour la vapeur de I_2. Un tel phénomène ne peut être interprété ni par l'effet Zeeman que nous avons discuté ailleurs [3], ni par la théorie de Van Vleck (4). Mais avant tout il faudrait être sûr que cet effet s'exerce sur les membres d'une même série de fluorescence, et pour cela connaître exactement la composition des termes d'une série. Cela revient à déterminer le niveau initial de vibration et de rotation de chacune des raies qui composent les termes en question. Il s'imposerait donc de faire une étude préliminaire du spectre d'absorption de ces corps. Dans l'état actuel de nos connaissances il se peut que les différents termes successifs que l'on suppose appartenir à une même série (à cause d'une dispersion insuffisante) appartiennent en réalité à des séries dont l'origine soit différente et dont l'intensité suive une loi variable comme pour la vapeur de I^2. Dans ce cas un effet Zeeman sur les raies d'absorption qui correspondent aux différentes séries pourrait changer les conditions de l'excitation de manière à faire apparaître une inégalité d'affaiblissement (ou de renforcement) sur les différents termes attribués à une même série. Une prédissociation magnétique ne peut pas rendre compte d'une augmentation d'intensité. Une pareille perturbation se réduit (pour un voisinage convenable) à l'action d'un niveau à énergie non quantifiée sur un niveau stable, sous l'influence du champ magnétique. Van Vleck a montré que cette réaction spécifique du champ est propre aux niveaux de symétrie différente (en l'espèce O^+ et O^- d'après ses notations).

Considérons le cas de Te^2. Les états d'énergie peuvent se déterminer à l'aide des règles d'addition des vecteurs S et L des atomes qui constituent la molécule. Ces états sont donnés dans un travail de Christy et Naudé [4]. Parmi tous les états (18 en tout) il est probable que $^3\Pi_g$ est le niveau perturbateur en présence du champ magnétique. Kondratjew et Lauris [5]

---

[1] *Comptes rendus*, **197**, 1933, p. 1402, et **198**, 1934, p. 816. De même : Fluorescence des vapeurs (Hermann, Paris, 1934).

[2] *Z. für Physik*, **85**, 1933, p. 191.

[3] *Comptes rendus*, **199**, 1934, p. 1036.

[4] *Phys. Review*, **37**, 1931, p. 903.

[5] *Z. für Physik*, **93**, 1934, p. 741.

trouvent que ce niveau produit, en présence des gaz étrangers, une prédissociation induite dans la vapeur de Te^2. Cette prédissociation induite par les gaz a le même caractère que celle induite par le champ magnétique à savoir que $\Delta J \neq 0$. Si la position relative de l'état $^3\Pi_g$ est celle indiquée par les auteurs cités, c'est-à-dire en bas de la courbe potentielle supérieure et touchant presque le minimum de celle-ci, on devrait avoir une action d'affaiblissement maxima du champ pour les séries de fluorescence dont les v sont petits. L'analogie de S^2 avec Te^2 permet de tirer les mêmes conclusions dans le cas de la fluorescence de la vapeur de soufre diatomique. Dans aucun cas une augmentation de l'intensité ne peut être la conséquence d'un tel phénomène. Toutefois on pourrait envisager le cas théorique suivant : le niveau excité n'est pas complètement stable; dans son voisinage se trouve un niveau stable dont les propriétés de symétrie ne lui permettent pas d'agir sur le niveau excité partiellement instable. Supposons que les symétries de ces deux niveaux soient telles qu'un champ magnétique puisse les lier. Dans ce cas la stabilité partielle du niveau primitivement instable croîtra et une fluorescence, dont il serait le niveau excité, augmente en intensité.

Avant de terminer retenons l'observation de Genard et de Smoluchowski que les termes antistokes, dans la vapeur de Te^2, sont moins affaiblis par le champ que les groupes positifs. Si les termes antistokes proviennent, comme d'ordinaire, des molécules avec plusieurs quanta initiaux de vibration, nous croyons que l'explication se dégage du raisonnement suivant : les termes antistokes appartiennent, pour une même raie excitatrice, à des séries pour lesquelles v' est plus grand que pour les séries sans termes antistokes. De l'hypothèse faite plus haut sur la position relative de la courbe potentielle du niveau perturbateur, il résulte précisément que les séries pour lesquelles v' est grand sont moins affaiblies que les séries pour lesquelles il est petit.

SPECTROCHIMIE. — *Spectres de fluorescence du rubène (tétraphénylrubène) en solution benzénique et à l'état solide*. Note ([1]) de M. **Charles Dhéré** et Mlle **Anne Raffy**, présentée par M. Delépine.

Le spectre de fluorescence de la solution benzénique de rubène s'étend de $\lambda\, 650^{m\mu}$ à $\lambda\, 540^{m\mu}$ environ (largeur moyenne); il présente deux bandes

([1]) Séance du 21 janvier 1935.

bien brillantes séparées par un large minimum d'émission avec, en deçà et au delà, de faibles lueurs. Voici quelques résultats numériques :

	Lueur.	Bande brillante I.	Minimum.	Bande brillante II.	Lueur.	Rayons excitateurs.
a.	652	611–587	(axe 578,5)	570–554	542	$\lambda < 425$. Arc entre charbons
b.	652	610–591	(axe 579)	567–554	542	Raie Hg λ 365$^{m\mu}$
c.	648	613–591	(axe 580)	569–549	541	$\lambda < 425$. Arc entre charbons

Les déterminations *a* et *b* ont été obtenues par spectrographie; la détermination *c*, par spectroscopie. La figure 1 correspond à l'excitation par

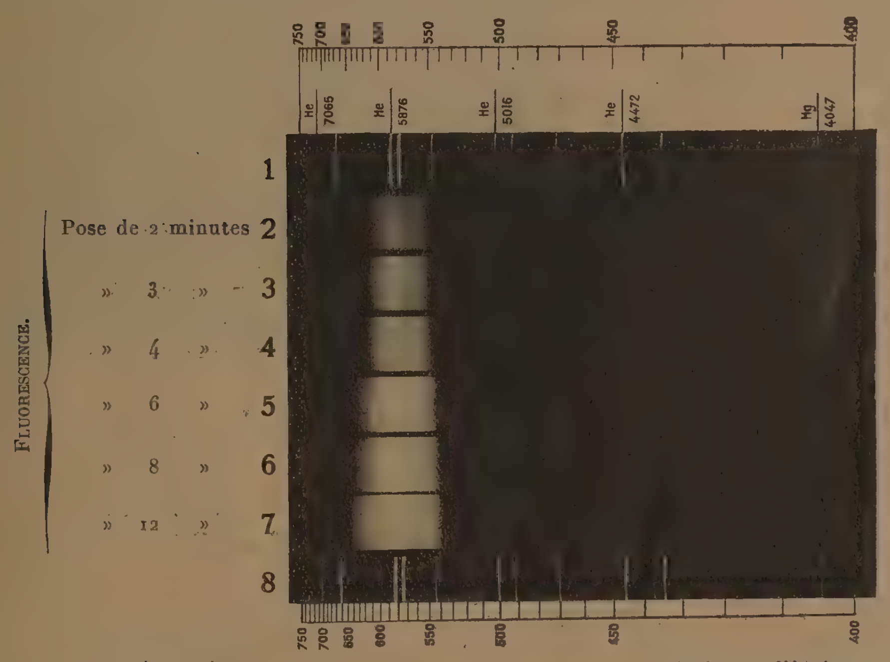


Fig. 1. — Solution benzénique de tétraphénylrubène à 5 pour 10000. Maximum d'épaisseur 3^{mm}.

l'arc entre charbons; les spectres n°s 3, 4, et 5 de la figure 2, à l'excitation monochromatique par la lumière de Wood (Hg 365). Dans les deux cas, les spectres de fluorescence sont pratiquement identiques. Pour le spectrogramme reproduit figure 1, les poses ont duré de 2 à 12 minutes. On voit que, même avec les poses les plus longues, où la bande enregistrée devient extrêmement intense, le spectre ne s'étale guère du côté du violet. Signalons que, pour remédier à l'affaiblissement rapide de la fluorescence, causé par la photo-oxydation (au contact de l'air), la liqueur a été renouvelée toutes les 2 minutes, c'est-à-dire 18 fois au cours de l'obtention du cliché. En utilisant un modèle spécial de tube pour l'étude microchi-

mique des spectres de fluorescence ([1]), il suffisait d'introduire 8 gouttes (1/3 de cm³) pour chacune des poses séparées de 2 minutes.

Pour ce qui est du minimum d'émission compris entre 590 et 568 environ

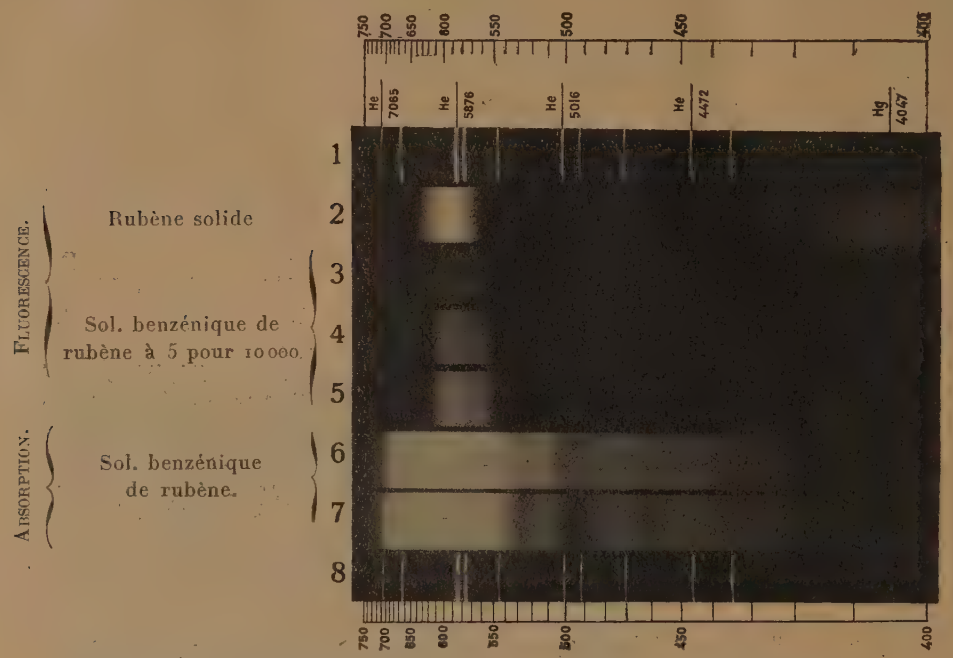


Fig. 2. — Tétraphénylrubène solide et dissous. Fluorescence et absorption.

(axe 579), il ne peut résulter d'une autoabsorption due à l'une des trois bandes d'absorption connues, puisque la moins réfrangible a son maximum en coïncidence avec λ 530$^{m\mu}$ (Dufraisse et Badoche).

Tandis que la belle fluorescence du tétraphénylrubène en solution est immédiatement visible à la lumière solaire, celle du carbure solide, quoique forte, n'apparaît nettement qu'en excitant avec les seuls rayons ultraviolets et violets. Sur la figure 2, le spectre n° 2 montre cette fluorescence : bande forte, franchement délimitée, comprise entre λ 625 et 574$^{m\mu}$ (axe 600 environ).

([1]) Ch. Dhéré, *C. R. Soc. Biologie*, 112, 1933, p. 1129. Ce tube permet d'ailleurs d'opérer aussi à l'abri de l'air.

RADIOCHIMIE. — *Sur la sensibilité spectrale des compteurs photoélectriques.* Note (1) de MM. R. **Audubert** et C. **Reithmuller**, présentée par M. J. Perrin.

L'un de nous (2) a mis en évidence l'émission des radiations ultraviolettes par des réactions chimiques non luminescentes, au sens ordinaire du mot. Les très petites quantités d'énergie mise en jeu (10^{-9} à 10^{-6} erg par seconde et par centimètre carré) exigent un détecteur particulièrement sensible, constitué, comme on l'a vu, par un compte-photons.

Dans le but de préciser le domaine spectral du rayonnement émis, nous avons étudié, en fonction de la longueur d'onde, la sensibilité de compteurs photoélectriques de cathodes différant soit, par la nature du métal, soit par le traitement de la surface.

Le dispositif expérimental utilisé était constitué par un tube à hydrogène de Chalonge-Lambrey, servant de source à l'éclairage d'un monochromateur Zeiss à optique de quartz-sel gemme permettant de délimiter dans le spectre ultraviolet continu compris entre 4000 et 2150 Å des bandes spectrales qui, avec les cellules les plus sensibles, avaient 15 Å environ de largeur.

Le tube compteur photoélectrique, disposé à la sortie du monochromateur, était connecté suivant le montage déjà décrit, à un amplificateur actionnant par l'intermédiaire d'un relais un compteur téléphonique.

Les accroissements, sous l'action du rayonnement, du nombre de décharges par unité de temps, étaient rapportés à la courbe représentant, en fonction de la longueur d'onde, l'énergie émise par le tube de Chalonge-Lambrey (courbe de brillance énergétique spectrale) (3), en prenant comme unité l'énergie de la bande moyenne de 2200 Å.

Les photo-cathodes étudiées possèdent des propriétés fort différentes les unes des autres; c'est ainsi que le cuivre, le zinc et le tantale non altérés, l'aluminium préalablement oxydé par voie électrolytique, le ferrosilicium (à 10 pour 100 de fer) et l'iodure d'étain ne permettent pas de préparer des cellules assez sensibles et assez fidèles pour qu'une courbe de sensibilité puisse être construite.

---

(1) Séance du 14 janvier 1935.

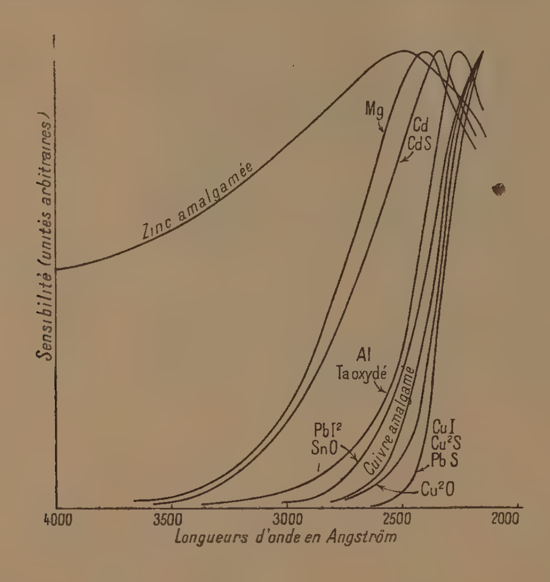
(2) R. Audubert et van Doormal, *Comptes rendus*, 196, 1933, p. 1883.

(3) Chalonge et Lambrey, *Revue d'Optique*, 9, 1929, p. 332.

Par ailleurs, nous avons obtenu des résultats satisfaisants avec les photocathodes suivantes :

Aluminium, cuivre ioduré électrolytiquement, oxyde cuivreux sur cuivre, étain oxydé chimiquement (oxyde noir), cadmium, cadmium sulfuré électrolytiquement, zinc amalgamé, tantale oxydé anodiquement, magnésium, cuivre sulfuré, plomb sulfuré, plomb ioduré (les trois derniers par voie électrolytique) (¹).

Afin de rendre possible la comparaison des différentes électrodes au point



de vue de leurs propriétés spectrales, les ordonnées de chaque courbe ont été modifiées de manière à présenter la même valeur maximum.

Si l'on examine la figure obtenue dans ces conditions, on voit que les cellules étudiées peuvent approximativement se grouper en trois catégories :

1° Les substances dont la sensibilité croît rapidement à partir de 2400 à 2700 Å, et ne présentant aucun maximum en fonction de la longueur d'onde, dans l'intervalle étudié (composés du cuivre et du plomb, oxyde noir d'étain);

2° Les substances dont la sensibilité croît notablement à partir de 3300 Å environ et donne lieu à un maximum dont la position dépend de la nature de la cathode (magnésium : 2400 Å, cadmium et cadmium sulfuré : 2350 Å, aluminium et tantale oxydé : 2250 Å).

(¹) De toutes ces substances, les plus sensibles sont les sept premières.

3° Le zinc amalgamé, qui possède un maximum vers 2500 Å, et conserve une sensibilité notable dans le visible.

Incidemment, il est intéressant de remarquer que pour le cadmium et le cuivre (et, moins nettement pour le plomb) l'allure de la courbe de sensibilité spectrale semble dépendre peu de la nature de l'altération superficielle, alors que la sensibilité est profondément influencée par ce facteur.

L'ensemble de ces résultats montre qu'il est donc possible, par un choix approprié de la photo-cathode, d'étudier, du moins grossièrement, le domaine spectral d'émission d'une réaction.

RADIOACTIVITÉ. — *Radioactivité artificielle excitée dans l'or et complexité de son rayonnement.* Note (¹) de M. **Léonard Sosnowski**, présentée par M. Maurice de Broglie.

MM. Szilard et Chalmers (²) ont montré que le glucinium irradié par les rayons gamma constitue une source de neutrons pouvant produire la radioactivité artificielle d'éléments de poids atomique élevé.

Nous avons employé cette méthode pour l'activation de l'or.

100^{g} de glucinium irradié par le rayonnement gamma du radium filtré à travers 1^{mm} de platine nous servaient de source de neutrons. Au cours de nos recherches nous pouvions disposer de différentes quantités de radium : 20^{mg}, 100^{mg}, 200^{mg} suivant le cas. Les feuilles d'or pendant leur activation étaient placées entre la source de rayons gamma et le glucinium, ou bien entouraient ce dernier. Le tout était immergé dans de l'huile de paraffine afin d'augmenter l'intensité de l'activation (Fermi).

Les dimensions de la source de neutrons étant assez étendues les conditions d'observation n'étaient pas très avantageuses.

Les temps d'irradiation étaient de 12, 24 et 50 heures. La radioactivité de l'or était mesurée au moyen d'un compteur de Geiger-Müller à fenêtres d'aluminium de $0^{mm},05$ d'épaisseur.

Nous avons pu établir l'existence de rayons bêta; la période de l'élément qui les émet étant de 2 jours et demi; le nombre d'impulsions comptées par minute était de l'ordre de 30, tandis que le mouvement propre du compteur ne dépassait pas 6.

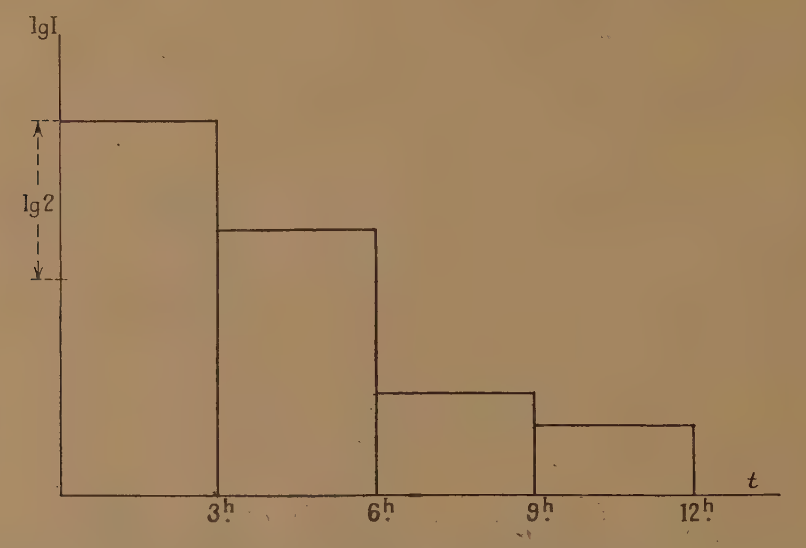
(¹) Séance du 21 janvier 1935.

(²) *Nature*, **134**, 1934, p. 437.

La déviation des corpuscules dans un champ magnétique montre bien que ce sont, sinon exclusivement, du moins en majeure partie des électrons négatifs.

L'absorption des rayons bêta a pu être mesurée en interposant des feuilles d'aluminium entre la fenêtre du compteur et la feuille d'or activée. L'intensité du rayonnement a une allure à peu près exponentielle en fonction de l'épaisseur de la couche absorbante; 0,040 g/cm² d'aluminium diminue l'intensité du rayonnement de moitié, ce qui correspond à une énergie moyenne de 300000 électrons-volts.

Dans les limites de précision des mesures nos résultats semblent



s'accorder avec ceux de Fermi et de ses collaborateurs (1); ces physiciens excitaient la radioactivité de l'or en employant comme source de neutrons le glucinium bombardé par les particules alpha du radon.

Dans nos expériences nous avons certainement le même isotope radioactif que les physiciens italiens.

A côté des rayons bêta nous avons pu mettre en évidence un rayonnement plus pénétrant pouvant traverser les parois du compteur (1^{mm} de laiton) et affaibli deux fois et demie environ par 1^{mm} de plomb. Ceci correspond à des quanta de 250000 el-v.

Ce phénomène est d'ailleurs de très faible intensité : avec 5^{g} d'or on obtenait 6 impulsions par minute dans le compteur en plus de son mouvement propre qui était de 10 impulsions par minute.

---

(1) *Proc. of Roy. Soc.*, 146, 1934, p. 483.

Il est tout à fait remarquable que ce rayonnement possède une période voisine de 5 heures. Nous n'avons pas pu établir si l'intensité de ce rayonnement est fonction exponentielle du temps.

La figure donne les variations du logarithme de l'intensité de ce rayonnement en fonction du temps de trois heures en trois heures. Les valeurs de la figure sont la moyenne de plusieurs séries d'observations. Notre statistique est basée sur 17000 impulsions observées.

Après 24 heures aucun rayonnement gamma n'était plus observable bien que l'intensité des rayons bêta ne fût affaiblie que de 25 pour 100.

Si l'émission des rayons gamma était liée à celle d'un rayonnement bêta, ce dernier devrait avoir la même vie moyenne de 5 heures et une intensité facilement mesurable; malgré des essais répétés nous n'avons pu déceler aucune trace d'un tel rayonnement.

Ces rayons gamma ne sont donc certainement pas dus à un processus de désintégration bêta. Ils pourraient peut-être accompagner l'émission de particules lourdes.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur le système : iodure d'antimoine-iodure de potassium-eau.* Note [1] de M. **F. François**.

Schaeffer [2], en 1860, par action de l'iodure d'antimoine sur des solutions saturées chaudes d'iodure de potassium, obtenait par refroidissement le sel : $2SbI^3$, 3KI, $3H^2O$. Peu de temps après Nicklès [3], par le contact prolongé d'antimoine pulvérisé avec une solution d'iode et d'iodure de potassium dans l'alcool préparait l'iodure double SbI^3, KI, H^2O dans le cas de l'alcool presque absolu, et l'iodure double SbI^3, 2KI, 2,5 H^2O dans le cas d'alcool étendu.

Nous avons étudié le système : iodure d'antimoine, iodure de potassium, eau, dans le but d'y retrouver éventuellement les différents sels doubles signalés.

Quand la concentration de la liqueur en iodure de potassium devient trop faible, il y a hydrolyse d'une partie de l'iodure d'antimoine mis en jeu, ce

---

(1) Séance du 21 janvier 1935.

(2) *Pogg. Annalen*, **109**, 1860, p. 611.

(3) *Comptes rendus*, **51**, 1860, p. 1097, et *J. de Pharmacie*, 3e série, **39**, 1861, p. 116.

qui complique le phénomène. Nous nous sommes borné à l'étude des systèmes pour lesquels l'hydrolyse était nulle ou insignifiante.

Nous avons employé la méthode des solubilités à température constante. Les expériences ont été exécutées successivement aux températures

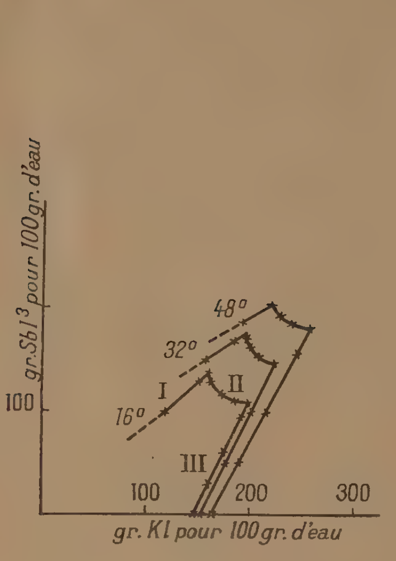


Fig. 1.

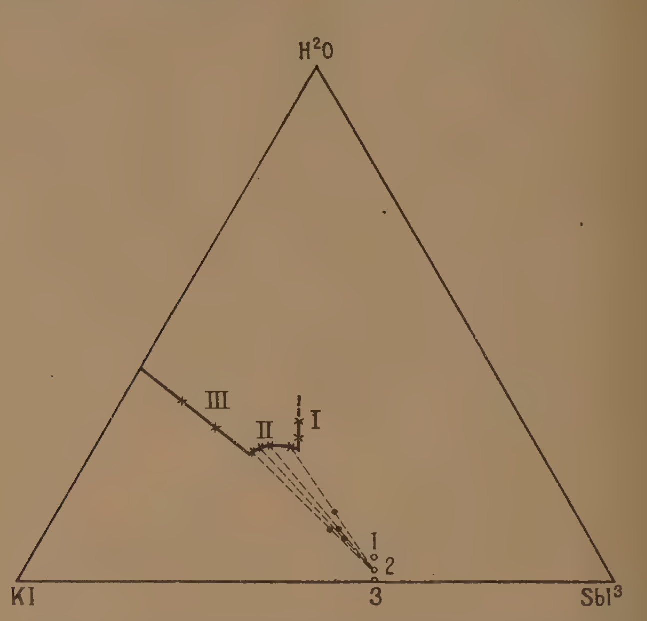


Fig. 2. — Diagramme relatif à 100g de mélange (à 16°). 1, SbI^3, 2KI, $2H^2O$; 2, SbI^3, 2KI, H^2O; 3, SbI^3, 2KI.

suivantes : 16°, 32°, 48°. La composition du solide a été établie par la méthode des restes de Schreinemackers.

Pour chacune des températures envisagées, le diagramme de solubilité présente trois branches.

La branche I correspond au dépôt d'iodure d'antimoine : elle ne peut être étudiée très loin à cause de l'hydrolyse.

La branche II répond au dépôt du sel double : SbI^3, 2KI, H^2O comme l'indique la figure 2.

La branche III correspond au dépôt d'iodure de potassium.

Entre les températures 16° et 48°, on n'obtient donc à partir des solutions aqueuses des iodures d'antimoine et de potassium qu'un seul sel double : SbI^3, 2KI, H^2O.

On ne retrouve aucun indice du sel double décrit par Schaeffer et qui ne saurait être autre en réalité que le sel SbI^3, 2KI, H^2O de la présente Note.

Ce sel cristallise en prismes quadratiques pyramidés, plats, d'un rouge

foncé presque noir. Il est isomorphe de l'iodure BiI^3, $2KI$, H^2O (1) dont il possède l'analogie de formule.

Il est facile d'obtenir d'assez gros cristaux de ce corps. Les solutions claires, de composition convenable, abandonnées à l'évaporation à l'air libre, en évitant toute agitation ne donnent naissance qu'à un nombre réduit de germes cristallins qui se développent seuls et acquièrent des dimensions respectables (le côté du carré de base peut atteindre 2^{cm}).

Je poursuis actuellement l'étude des systèmes où le potassium est remplacé par les autres métaux alcalins.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Le diagramme : nitrite de potassium-eau. L'hydrate* $NO^2K.0,5H^2O$. Note (2) de M. **Jean Bureau**, présentée par M. G. Urbain.

Disposant d'un nitrite de potassium à 99,7 pour 100 (dosage d'azote confirmé par celui du potassium), nous avons observé, contrairement à la description courante, que le nitrite de potassium pur est parfaitement blanc.

Le sel cristallisé anhydre a une densité de 1,926 à 0°. Le point de fusion corrigé est de 441°, chiffre en accord avec celui de Amadori (3) (440°) mais qui s'écarte des chiffres divergents de Ostwald (4) (297°,5) et Ettinger (5) (387°).

Nous avons repris l'étude du système : nitrite de potassium-eau, déjà publiée par Ostwald, en suivant la technique employée dans notre étude du nitrite de sodium (6).

De 0° à 100° nous avons des chiffres voisins de ceux d'Ostwald, mais toujours légèrement plus faibles.

T.	NO^2K %.	$d_{t^\circ}^{t^\circ}$.
98°,5	78,9	1,714
79,5	78,5	1,687
64,7	77,0	1,673
56,0	76,35	1,671
20,0	74,3	1,649

(1) Mlle Delwaulle, *Comptes rendus*, **199**, 1934, p. 948.

(2) Séance du 21 janvier 1935.

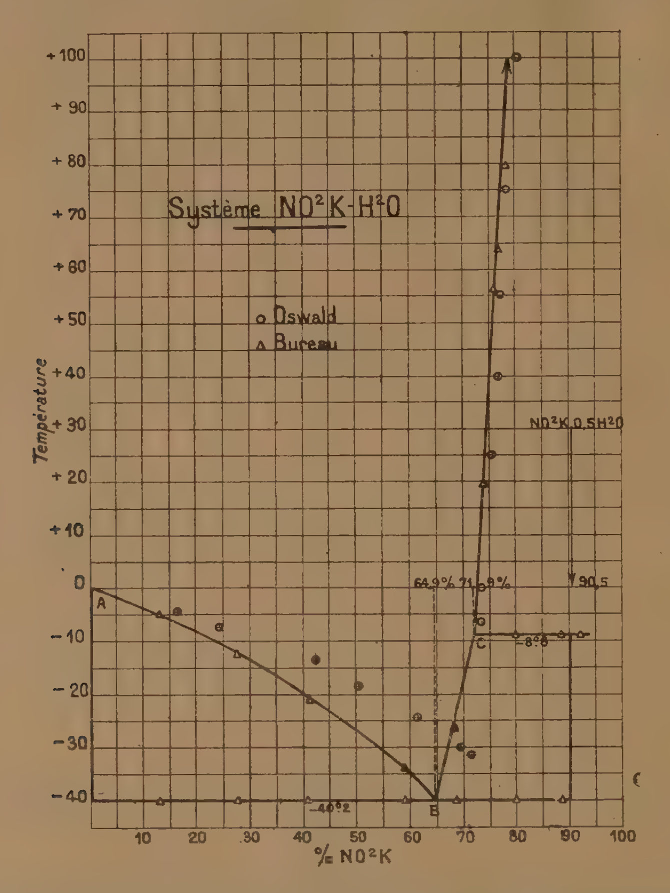
(3) *Inst. Ven.*, 8e série, **72**, 1913, p. 907.

(4) *Annal. de Chimie*, **1**, 1914, p. 37.

(5) *Z. anorg. Chem.*, **206**, 1932, p. 260.

(6) Jean Bureau, *Comptes rendus*, **198**, 1934, p. 1918.

Au-dessous de 0°, l'étude thermique conjuguée avec des prélèvements de phase liquide pendant les transformations invariantes nous a permis de



déterminer les coordonnées de l'eutectique B et d'un point de transition C jusqu'ici inconnu.

NO^2K pour 100...	13,01.	27,85.	41,0.	58,8.	B.64,9.	68,4.	C.71,9.
Dépôt primaire..	— 5°,20	—12°,25	—20°,45	—34°,4	eutect.	—26°,8	— 8°,9
Solidification tot.	—40°,0	—40°,2	—40°,3	—40°,3	—40°,2	—40°,2	—40°,2

NO^2K pour 100.........	C.71,9.	80,0.	88,5.	92,0.
Transformation péritectique...	— 8°,9	— 8°,55	— 8°,9	—8°,8
Solidification totale..........	—40°,2	—40°,45	—40°,2	—8°,8

La disparition du palier de — 40°,2 entre les teneurs 88,5 et 92,0 pour 100, jointe à l'observation de la durée du palier péritectique, permet d'attribuer au corps de dépôt le long de la branche BC la formule NO^2K, $0,5H^2O$ ($NO^2K = 90,5$ pour 100).

Comme les nitrites de Ba, Ca, Sr, Li, les nitrites de sodium et de potassium donnent donc un hydrate dans lequel on a une molécule H^2O par molécule N^2O^3. Le jeu des formules permet d'écrire ceux-ci N^2O^5, X^2H^2 par saturation de deux hydrogènes d'un acide pyronitreux : N^2O^3, $2H^2O$ qui demeure inconnu mais dont la constitution rappelle celle des acides pyrophosphorique et pyroarsénieux.

CHIMIE MINÉRALE. — *Action de la chaleur sur quelques camphocarbonates métalliques*. Note [1] de M. **Mario Picon**, transmise par M. H. Le Chatelier.

La décomposition thermique des composés organiques, effectuée dans le vide a été entreprise par plusieurs savants suivant des modes différents, soit que l'action de la chaleur ait été brusque, soit qu'elle fût, au contraire, progressive. Le dernier procédé a permis non seulement d'isoler certains corps nouveaux, mais les recherches de M. Lebeau sur les combustibles et de nombreux hydrates de carbone ont montré tout l'intérêt et l'importance de l'étude des composés gazeux obtenus dans ces pyrogénations.

Notre étude a porté sur les camphocarbonates de magnésium II, calcium II, sodium I, manganèse II, zinc II, cérium III, uranyle IV, cuivre II, bismuth III, plomb II, argent I, mercure II, thallium I et thallium III. La molécule organique étant ici complètement volatile, les condensations observées sous l'action de la chaleur sont dues à l'influence des divers oxydes métalliques. La décomposition donne lieu tout d'abord à un dégagement d'anhydride carbonique qui augmente nettement en passant d'un métal à celui qui le suit dans la liste précédente. Celle-ci a été dressée en prenant l'ordre de la valence-gramme (avec la valence minimum : cuivre I, mercure I). On note cependant une exception, le zinc doit être placé près du cuivre comme si sa valence était égale à I. Sauf cette exception, l'instabilité des sels suit donc nettement l'augmentation de la valence-gramme. Les dégagements gazeux à 100° sont, en effet, les suivants, en les exprimant en pour 100 de la quantité théorique : 2,2 — 5,4 — 16,8 — 15,5 — 28,5 (*zn*) — 21,5 — 26,1 — 30,4 — 35,4 — 44 — 48 — 82,8 — 2 et 72,1. Ces deux derniers chiffres relatifs aux sels thalleux et thallique montrent nettement l'influence de la valence du métal.

La courbe de dégagement du gaz carbonique a une forme très aiguë

---

(1) Séance du 26 décembre 1934.

avec maximum à 100° à partir du cuivre et du zinc; les sels des métaux placés avant donnent des courbes avec maximum à 200° (400° pour le cuivre) et, sauf dans le cas du magnésium, s'allongeant de plus en plus vers l'horizontale jusqu'à 500° (Cé, Zn, Ca) et même 600° (Mn).

Ce sont ces derniers sels (Mn, Ca, Na, Zn, Cé) qui fournissent, à partir de 400° et surtout à 700° et 800°, les proportions les plus fortes de carbures d'hydrogène saturés et d'hydrogène. Ce dégagement est, du reste, en relation avec la quantité de matière organique restant fixée sur le métal. Il semble lié également à la lenteur de l'élimination de l'anhydride carbonique. Les volumes gazeux varient entre 2^{cm^3} (Ag) et $156^{cm^3},4$ (Mn) atteignant souvent 100^{cm^3} par gramme ([1]).

L'acétylène ne se trouve pas en quantité dosable.

Les carbures éthyléniques s'obtiennent surtout à assez haute température, cependant les sels de calcium et de sodium en fournissent nettement dès 300° (25^{cm^3} par gramme). Les autres dérivés donnent un volume total compris entre $0^{cm^3},6$ (Ag) et $61^{cm^3},1$ (Cé) atteignant souvent 30^{cm^3}.

Les quantités de carbures sont, en général, assez voisines, qu'il s'agisse des corps saturés ou des éthyléniques. Elles sont en moyenne de 30 à 50 pour 100 du volume de l'hydrogène. Pour les saturés, les volumes varient de $0^{cm^3},9$ (Ag) à $43^{cm^3},84$ (Cé) atteignant souvent 30^{cm^3}; pour les éthyléniques, on trouve de $0^{cm^3},6$ (Ag) à $61^{cm^3},1$ (Cé) et souvent 30^{cm^3}.

L'oxyde de carbone se forme surtout à 800° et avec les sels placés avant le cuivre. Le volume total est compris entre $1^{cm^3},5$ (Ag) et $103^{cm^3},3$ (Na), il arrive souvent à 40^{cm^3}.

L'action d'une température modérée (150° à 200° suivant les sels) permet d'isoler des composés nouveaux : le mercuredicamphre à 200°, le camphocarbonate de sodium sodé à 175°, puis des dérivés du zinc et de plomb restant solubles dans les dissolvants organiques, après chauffes respectives à 175° et à 150°.

Le mercuredicamphre $(C^{10}H^{15}O)^2Hg$ a déjà été isolé par nous dans l'action de l'eau à 100° sur le sel neutre. Dans le vide, à sec, il faut atteindre 200° et maintenir cette température pendant plusieurs heures pour obtenir une décomposition complète; celle-ci s'effectue ainsi que nous l'avons constaté quantitativement, d'après l'équation suivante :

$$2(C^{10}H^{15}OCO^2)^2Hg = (C^{10}H^{15}O)^2Hg + Hg + 4CO^2 + 2C^{10}H^{15}O.$$

([1]) Les résultats analytiques complets seront publiés dans un autre Recueil.

Le camphocarbonate de sodium sodé $C^{10}H^{14}(ONa)(CO^2Na)$ prend naissance en maintenant le camphocarbonate de sodium à 175° dans le vide jusqu'à cessation à peu près complète de dégagement gazeux.

Quantitativement, la réaction se produit conformément à l'équation

$$2C^{10}H^{15}OCO^2Na = CO^2 + C^{10}H^{16}O + C^{10}H^{14}(ONa)(CO^2Na).$$

On isole ainsi un produit solide blanc complètement soluble dans les alcools méthylique et éthylique et régénérant, sous l'action de l'acide chlorhydrique, de l'acide camphocarbonique en quantité théorique.

Nous n'avons pu isoler de produits dérivés en traitant ce composé dimétallique par des dérivés halogénés ou des chlorures d'acide. Le chlorure de benzoyle réagit nettement sans que nous ayons pu cependant caractériser la formation du dibenzoylcamphre.

CHIMIE MINÉRALE. — *Le cobalt peut-il avoir la coordinence huit?* Note de M. **Clément Duval**, présentée par M. Georges Urbain.

M. Kichimatsu Matsuno [1] admet que le sulfate acide de cobalt-III-oxalato-pentammine, formulé jusqu'alors $SO^4H[Co(C^2O^4)(NH^3)^5], H^2O$, a en réalité la structure $SO^4H[Co(H^2O)(C^2O^4)(NH^3)^5]$, la molécule d'eau faisant partie du complexe cobaltique. Si le radical oxalique garde une coordinence égale à deux, le cobalt devient octocoordiné et l'ion qui le renferme peut se représenter par un cube non superposable à son image prise dans un miroir plan; par suite, le sel examiné doit présenter le pouvoir rotatoire et M. K. Matsuno prétend l'avoir effectivement dédoublé par l'intermédiaire des tartrates.

Un résultat d'une telle importance méritait d'être repris :

1° J'ai tenté l'expérience de dédoublement en suivant rigoureusement, puis en faisant varier les indications du Mémoire. Il y a d'abord une petite difficulté en ce qui concerne l'analyse du tartrate obtenu. L'auteur indique :

Trouvé : $Co = 16,29\,\%$; calculé pour $[Co(NH^3)^5C^2O^4H^2O]^2C^4H^4O^6$: $Co = 16,63\,\%$.

Il y a sans doute, ici, une faute d'impression car le calcul donne $Co = 18,18$ pour 100 et l'analyse manquerait de précision. Je trouve de mon côté : $Co = 19,2$ pour 100, $NH^3 = 27,8$, valeurs qui peuvent se concilier avec la formule ci-dessus, mais qui s'accordent encore mieux avec la

(1) K. Matsuno, *Journ. of the College of Science, Tokyo*, 45, 1925, Art. 8.

suivante ne renfermant pas d'eau :

$$[Co(NH^3)^5C^2O^4]^2C^4H^4O^6,$$

pour laquelle Co (calculé) = 19,25, NH^3 (calculé) = 27,81.

2° Au cours de la cristallisation, je n'ai obtenu qu'une seule sorte de cristaux de tartrate pour lesquels $[\alpha]_C^{19} = +15°$. Quand on en chasse l'acide tartrique par le chlorure de baryum, le pouvoir rotatoire disparaît. J'ai expérimenté avec diverses longueurs d'onde, avec des tubes de 10, 20 et 50^{cm} de long maintenus à température bien constante par circulation d'eau. J'ai trouvé quelquefois un faible pouvoir rotatoire, mais il était dû à la présence de tartrate de baryum dont la solubilité dans l'eau est $0^g,028$ dans 100^{cm^3}, à 20°.

J'ai alors pensé que le chlorure formé se racémisait pendant la mesure. Le tube polarimétrique fut muni d'un entonnoir, de sorte que la lecture pouvait commencer moins d'une minute après la double décomposition. En aucun cas, il ne m'a été possible de vérifier la rotation spécifique $[\alpha]_C^{26} = +16°$ annoncée par M. Matsuno pour le chlorure de la série qu'il écrit $[Co(NH^3)^5C^2O^4Cl]$.

3° Une nouvelle question se pose alors : Pourquoi la molécule d'eau (qui est la clé de toute la question) n'est-elle pas indiquée par l'auteur dans cette formule? L'analyse ne la donne pas, il est vrai, et quoique l'auteur espère sauvegarder l'octocoordinence, les faits ne s'accordent pas avec le schéma d'un non-électrolyte. Les mesures de conductibilité que j'ai effectuées sur ce corps prouvent qu'il libère deux ions en solution aqueuse. Il faut l'écrire $Cl[Co(NH^3)^5C^2O^4]$. Dès lors, le schéma cubique n'a plus sa raison d'être.

4° Revenons sur l'hypothèse de la molécule d'eau dissimulée dans le complexe initial, écrit par M. Matsuno

$$(1) \qquad [Co(C^2O^4)(NH^3)^5H^2O]SO^4H.$$

Si elle est associée au cobalt, elle doit se conserver dans tous les sels de la famille. Ceux-ci sont faciles à préparer par notre méthode générale d'obtention des pentammines (1) et voici ce que donne l'expérience :

Le chlorure, le chlorure acide, le bromure acide, l'iodure acide, l'oxalate, le tartrate, l'oxalate triacide sont *anhydres*. L'iodure et le bromure renferment chacun 3/2 molécules d'eau qu'ils peuvent perdre, à froid, sur l'acide

(1) R. et C. Duval, *Comptes rendus*, **191**, 1930, p. 843.

sulfurique et regagner ensuite au contact de l'eau. Le sulfate renferme trois molécules d'eau qui peuvent s'éliminer, sans anomalie, dans la courbe de déshydratation. Comme la molécule d'eau du corps (1) ne disparaît qu'à 108° et qu'elle n'est pas à l'état d'eau de constitution dans le complexe cobaltique, il est naturel d'écrire la formule

$$[Co(NH^3)^5C^2O^4]SO^4H.H^2O, \qquad (2)$$

schéma qui s'explique par la grande affinité de l'acide sulfurique pour l'eau et qui est en accord avec les récentes expériences de Moles et Crespi [1] sur les aluns, avec cette seule différence que les savants espagnols envisagent, à la suite de leurs mesures de déshydratation et de volume moléculaire, l'existence du radical $[SO^4.H^2O]$ dans leurs complexes. Il y a, en effet, de nombreux exemples dans la littérature où une molécule d'eau est toujours plus solidement attachée que les autres au radical sulfurique. Je fus alors tenté de représenter la formule (2) par le nouveau schéma

$$[Co(NH^3)^5(C^2O^4H)][SO^4.H^2O]$$

qui est correct au double point de vue de la valence et de la coordinence ; mais, j'ai renoncé à cette dernière formule car les mesures de conductibilité montrent que l'ion cobaltique est monovalent, que le corps a une réaction franchement acide mais qu'il ne présente pas, même après 24 heures, en solution aqueuse froide, les réactions de l'acide oxalique. Toute idée d'hydrolyse doit alors être rejetée.

En conclusion, les considérations de M. K. Matsuno nous paraissent fort douteuses. On peut garder, je crois, l'hexacoordinence au cobalt et la monocoordinence à l'acide oxalique d'une pentammine, en accord avec nos recherches antérieures.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la structure de la trinitrocellulose.* Note de M. **Marcel Mathieu**, présentée par M. G. Urbain.

Nous avons proposé [2] un réseau cristallin qui peut rendre compte du diagramme des dinitrocelluloses. Nous proposons maintenant pour la tri-

---

(1) Moles et Crespi, *Anales de la Sociedad de fisica y quimica*, 25, 1927, p. 549.
(2) *Comptes rendus*, 200, 1935, p. 143.

nitrocellulose le réseau monoclinique défini par les paramètres

$$a = 13,9\,\text{Å},$$
$$c = 9\,\text{Å}, \quad \beta = 90°,$$
$$b = 25,6\,\text{Å} \text{ (axe de fibre)} \quad (^1).$$

En partant de ce réseau on peut affecter des indices (h, k, l) à toute tache observée. Dans le tableau ci-dessous ces taches sont définies par leurs indices (h, k, l). (Le diagramme de rayons X obtenus est, on le sait, identique à celui d'un cristal qui tournerait autour de l'axe b.)

Désignation et coordonnées (x, y) des taches.	Indices (h, k, l).	Intensités relatives.
Équateur : Tache A_1	(101) et (10$\bar{1}$)	T. F.
» Tache A'_1	(202)	F.
1er alignement : A_2^1	(012)	T. F.
2e alignement	120	f.
3e alignement	031	t. f.
	131	f.
4e alignement	141	f.
	042	t. f.
5e alignement (arc B_1)	050	
	150	f.
6e alignement	160	t. t. f.
	161	F.
8e alignement : Arc B_2	080	M.
	181	F.
9e alignement : Arc B'_2	090	M.
10e alignement : Arc B_3	0100	t. t. f.
11e alignement (?)	?	t. f.

On remarque :

1° que la zone ($1k1$) fournit un nombre relativement grand de taches;

2° que les taches sur la ligne perpendiculaire à l'équateur s'étalent largement dans la direction des alignements correspondants ;

3° qu'il en est de même des taches de la zone ($1k0$).

La période de translation le long de l'axe b conduit à penser que les chaînes moléculaires sont plissées. Les plis se répéteraient avec une période égale à 5 unités glucosiques.

---

(1) Cette valeur de b a déjà été définie par Susich, Naray Szabo, *Z. phys. Chem.*, 134, 1928, p. 264, et Miles Craik, *J. Phys. Chem.*, 34, 1930, p. 2607.

L'intensité des taches A_2^1 peut s'expliquer en admettant qu'elles viennent d'interférences sur des plans parallèles ou presque parallèles aux plans des anneaux de glucose.

Les plans des anneaux glucose seraient donc tous, ou en partie, parallèles aux plans réticulaires (012) et ($0\bar{1}2$).

Il nous a été jusqu'ici impossible de rendre compte des intensités particulièrement fortes des taches (161), (181) et (080). Cependant, comme dans le cas précédemment étudié des dinitrocelluloses, on peut penser que le renforcement de ces ordres particulièrement élevés doit être en relation avec une répartition périodique ou quasi périodique le long de l'axe des chaînes moléculaires des atomes d'oxygène appartenant aux groupes NO^2. (Il convient de rappeler que la saturation totale des groupes — OH n'est jamais complète, dans le cas particulier que nous avons étudié le taux d'azote était de 13,52 pour 100, au lieu de 14,14, taux théorique maximum.)

Dans le tableau suivant, nous donnons, en fonction du taux d'azote, les équidistances des plans réticulaires les plus importants des diagrammes.

N pour 100.	d_1 (101).	d'_1 (202).	D (012).	d_2.
12,90	7,15	3,55	4,72 (mal défini)	4,0
13,05	7,15	3,55		
13,08	7,17	3,58		
13,25	7,21	3,60	4,53	inexistant
13,51	7,25	3,62		

Les ramies nitrées entre 12,90 et 13,25 donnent des diagrammes qui sont encore flous. En particulier les taches A_2^1 ne sont pas encore très définies et il reste trace de la tache A_2 des dinitrocelluloses.

On peut considérer que cette tache A_2 correspond aux taches A_2^1 de la trinitro. Nous avons admis en effet que ces taches étaient en rapport direct avec l'épaisseur des anneaux de glucose.

Lorsque le diagramme d'une nitroramie d'un taux d'azote supérieur à 13,2 pour 100 (environ) présente encore la tache A_2 caractéristique des dinitroramies cette tache disparaît par stabilisation à l'eau bouillante [1].

On sait que la stabilisation par ébullition élimine les fragments les moins nitrés et les produits d'hydrolyse. En outre l'ébullition dans l'eau provoque le plissement des chaînes moléculaires, ce qui correspond sans doute à leur forme la plus stable.

---

[1] Cette disparition a déjà été observée par Hess, *Z. phys. Chem.*, (B), 11, 1931, p. 387.

CHIMIE ORGANIQUE. — *A propos de la réaction de Cannizzaro appliquée aux séries aliphatique et arylaliphatique.* Note de MM. **L. Palfray** et **S. Sabetay**, présentée par M. Delépine.

Nous avons étudié [1] une méthode de dosage des aldéhydes, déduite de la réaction de Cannizzaro et très générale. On chauffe l'aldéhyde avec de la potasse benzylique N/2 bouillante et titre la potasse en excès, d'après la relation : 2^{mol} d'aldéhyde utilisent 1^{mol} KOH.

Quelques anomalies nous ont amenés à constater que la réaction était, en général, beaucoup plus complexe qu'il ne paraissait tout d'abord. Théoriquement, en effet, elle est susceptible d'évoluer dans diverses directions.

a. Oxydation directe de l'aldéhyde en acide correspondant. — En fait, cette oxydation est négligeable, ainsi qu'on le constate en chauffant l'aldéhyde dans l'alcool benzylique seul.

b. Variante de la *réaction Claisen-Tischtchenko.* — Sous l'influence d'un alcoolate (benzylate de K), l'aldéhyde $R-CH^2-CHO$ se transforme partiellement en ester benzylique $R-CH^2-COO-CH^2-C^6H^5$, qui se coupe ensuite, par saponification, en $R-CH^2-COOH$ et $C^6H^5CH^2OH$.

c. Réaction de Cannizzaro proprement dite, suivant laquelle 1^{mol} d'aldéhyde se transforme en une demi-molécule d'alcool et une demi-molécule d'acide correspondant. Avec un mélange d'aldéhydes, un Cannizzaro mixte est à envisager.

d. Oxydations et réductions mutuelles entre un alcool et un composé carbonylé, sous l'influence des alcalis (dans l'alcool) à température élevée [Zagoumenny [2], Montagne, Wieland]. Le nombre de cas étudiés jusqu'ici est restreint. On a surtout utilisé, à cette fin, des alcoolates de métaux non alcalins, tels que Al, Mg. On a préconisé l'emploi des alcools primaires pour la réduction de CO aldéhydique et secondaires pour CO cétonique (Meerwein et Schmidt, Verley, Ponndorf).

e. Aldolisation, suivie de crotonisation et aussi de la réaction de Zagou-

---

(1) L. Palfray, S. Sabetay et Mlle Sontag, *Comptes rendus*, **194**, 1932, p. 1502; S. Sabetay et L. Palfray, *Comptes rendus*, **198**, 1934, p. 1513.

(2) A. Zagoumenny, *Ann. der Chemie*, **184**, 1877, p. 175.

menny ou de Cannizzaro. Avec l'œnanthol (heptanal) on aurait

Œnanthol (milieu alcalin) → Œnanthylidène—œnanthol (benzylate de K)

$\xrightarrow{\text{Zagoumenny}}$ $CH^3—(CH^2)^5—CH = C—(C^5H^{11})—CH^2OH + \mathbf{C^6H^5—CHO}$,

$\xrightarrow[\text{Cannizzaro}]{}$ Alcool + acide correspondant.

f. Les alcools résultant de l'une ou de l'autre des réactions susmentionnées sont susceptibles de subir, dans le milieu alcalin qu'est la potasse benzylique, la réaction de Guerbet (simple ou mixte) :

2^{mol} alcool heptylique + heptanolate de K
→ heptanoate de K + $CH^3—(CH^2)^3—CH(C^7H^{15})—CH^2—CH^2OH$
(alcool diœnanthylique).

II. Dans ces conditions, comment interpréter les résultats que nous avons obtenus avec divers aldéhydes, par ébullition avec la potasse benzylique? L'interprétation générale que nous avons donnée (réaction type Cannizzaro proprement dite) est, sauf dans quelques cas particuliers, incomplète. Il y a bien une demi-molécule KOH qui entre en réaction pour 1^{mol} d'aldéhyde, il y a bien formation de l'alcool correspondant à l'aldéhyde (ou d'un alcool de poids moléculaire double, engendré par l'une des réactions *e* ou *f*), il y a bien aussi une demi-molécule d'acide, mais au lieu d'être l'acide correspondant à l'alcool, c'est de l'acide benzoïque, comme il résulte d'essais effectués à grande échelle sur l'œnanthol, sur l'hydroxycitronnellal et aussi, tout récemment, sur le myrténal [1] (communication privée de M. G. Dupont).

Ceci permet d'éliminer plusieurs des réactions que nous avons considérées comme possibles, mais nous amène à invoquer les propriétés réductrices de la potasse benzylique. Il y aurait ainsi, en premier lieu, soit réduction de l'aldéhyde en alcool correspondant (cas de l'hydroxycitronnellal) :

$$R—CH^2—CHO + C^6H^5—CH^2OK \rightarrow R—CH^2—CH^2OH + \mathbf{C^6H^5—CHO},$$

soit aldolisation, crotonisation, réduction genre Zagoumenny en alcool correspondant [2] (cas de l'œnanthol). L'aldéhyde benzoïque formé subirait

---

[1] Chauffé pendant 2 heures et demie avec de la potasse benzylique, le myrténal fournit sensiblement une demi-molécule d'acide benzoïque.

[2] Ces deux types de réaction peuvent d'ailleurs se rencontrer en même temps, à savoir : réduction de l'aldéhyde initial et réduction du produit de condensation.

quantitativement [1] la réaction de Cannizzaro

$$2C^6H^5-CHO+KOH \rightarrow C^6H^5-CH^2OH+C^6H^5-CO^2OK,$$

Pour éviter la réaction de Zagoumenny (mais non celle de Guerbet) on pourrait employer l'alcoolate de l'alcool correspondant à l'aldéhyde (par exemple, la potasse phénylpropylique pour le phénylpropanal, etc.). Des essais en cours nous fixeront prochainement sur ce point.

III. Certaines cétones (benzophénone par exemple) se comportent comme les aldéhydes. Nous avons pu les doser par chauffage avec la potasse benzylique N/2. 1^{mol} de benzophénone engendre $0^{mol},5$ d'acide benzoïque et nous avons pu isoler, avec d'excellents rendements, le benzhydrol, F = 67°.

En résumé : Notre procédé de dosage des aldéhydes par la potasse benzylique n'a pas à être modifié. Il repose bien sur un processus d'oxydation et réduction mutuelles. Mais il convient de remarquer qu'il ne peut pas s'exprimer, dans tous les cas, par une simple réaction de Cannizzaro, mais bien par une suite de réactions où celles de Zagoumenny et Cannizzaro jouent le rôle principal et qui se ramènent, en dernière analyse, à l'action de la potasse sur l'aldéhyde benzoïque qui a pris naissance. Les détails expérimentaux, les applications à la préparation des alcools à partir des aldéhydes et des cétones paraîtront dans un autre Recueil.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Polymérisation du cyclohexène en présence d'anhydride phosphorique.* Note de M. **Robert Truffault**, présentée par M. Delépine.

Nous avons signalé [2] que, sous l'action de l'anhydride phosphorique, le benzène et le cyclohexène pouvaient se condenser en donnant un composé à deux noyaux du type diphényle. Ce produit de condensation, hydrogéné en milieu liquide, conduit au dicyclohexyle. Nous avons émis l'hypothèse que ce produit de condensation était un mélange de phénylcyclohexane et de cyclohexylcyclohexène résultant de la superposition

(1) Avec la potasse éthylique, le rendement, comme on sait, n'est pas quantitatif. C'est que l'aldéhyde résultant se résinifie, ce qui explique les colorations foncées qu'on obtient quand on chauffe les aldéhydes avec la potasse éthylalcoolique.

(2) R. Truffault, *Bull. Soc. chim.*, 5e série, 1, 1934, p. 391; *Thèse de doctorat*, Strasbourg, 1933.

des deux réactions :

(1) $C^6H^6 + C^6H^{10} = C^6H^5 - C^6H^{11}$ (phénylcyclohexane).

(2) $C^6H^{10} + C^6H^{10} = C^6H^9 - C^6H^{11}$ (cyclohexylcyclohexène).

Le mécanisme de cette réaction serait identique à celui déjà signalé par Bodroux [1], au sujet de la condensation benzène-cyclohexène en présence de chlorure d'aluminium.

Il était intéressant d'essayer la condensation du cyclohexène sur lui-même. C'est ce que nous avons pu réaliser. Le cyclohexène se polymérise très facilement en présence d'anhydride phosphorique en fournissant essentiellement le dimère : le cyclohexylcyclohexène. Il se forme également en petite quantité le trimère et des produits de polymérisation plus avancée.

Mode opératoire. — Au cours de nos premiers essais, nous faisions bouillir le carbure en présence d'anhydride phosphorique. Nous obtenions ainsi quelques grammes d'un produit de condensation dont les caractéristiques étaient voisines de celles du cyclohexylcyclohexène, mais les rendements étaient mauvais (moins de 20 pour 100). Nous avons amélioré grandement cette préparation en nous servant d'un extracteur. La cartouche est remplie d'anhydride phosphorique. Le carbure est placé dans le ballon et porté à l'ébullition. Le dimère formé est évacué très rapidement lorsque l'extracteur se vide et échappe ainsi à une polymérisation plus avancée. On obtient de cette façon de bons rendements en dimère (80 à 90 pour 100). Nous avons pu préparer ainsi, à partir de cyclohexène près d'un demi-kilo de cyclohexylcyclohexène en utilisant seulement 25^g d'anhydride phosphorique.

Caractérisation du cyclohexylcyclohexène. — Le produit de dimérisation du cyclohexène ainsi préparé, puis, purifié par distillations dans le vide, est un liquide huileux, qui, refroidi dans la neige carbonique, donne lentement de beaux cristaux qui fondent vers — 45°. Il possède les constantes suivantes : $Eb_{760} = 238\text{-}239°$; $Eb_{12} = 103\text{-}105°$; $n_D^{20} = 1{,}493$; $D^{20} = 0{,}904$. R. M. trouvée 52,7; calculée pour le cyclohexylcyclohexène 52,74. [Les constantes du cyclohexylcyclohexène sont d'après Wallach [2] : Eb = 237°; $n_D^{20} = 1{,}4910$; $D^{20} = 0{,}901$]. *Analyse.* — Trouvé pour 100 : C = 87,6; H = 12,4; calculé pour $C^{12}H^{20}$: C, 87,8; H, 12,2. Poids moléculaire (cryoscopie dans l'acide acétique) : trouvé, 165; calculé, 164.

Hydrogénation. — $2^g{,}773$ de produit sont soumis à l'hydrogénation

(1) D. Bodroux, *Annales de Chimie*, 10e série, 11, 1929, p. 516.
(2) O. Wallach, *Lieb. Ann.*, 381, 1911, p. 104.

catalytique en milieu liquide en présence de nickel à la température ordinaire (solvant : hexane).

H absorbé au total : 363^{cm^3}; H théorique pour $C^6H^{11}-C^6H^9$: 379^{cm^3}. L'hydrogénation est rapide; sa vitesse est de l'ordre de celle des dérivés éthyléniques. Le produit d'hydrogénation, séparé du catalyseur et du solvant, possède les constantes suivantes : $Eb_{15} = 105°$; $F. = -1°$; $n_D^{20} = 1,4785$. Ces constantes sont très voisines de celles du dicyclohexyle : $Eb_{12} = 103\text{-}105°$; $F. = +2°,5$; $n_D^{20} = 1,4792$.

Nous avons donc pu, en présence d'anhydride phosphorique, condenser 2 molécules de cyclohexène et obtenir avec de bons rendements le cyclohexylcyclohexène, d'où un mode de préparation nouveau de ce produit. Ces condensations de carbures éthyléniques, sous l'influence de l'anhydride phosphorique, paraissent d'ailleurs être très générales. Nous avons pu polymériser de la même façon des carbures acycliques (amylène) et des carbures cycliques (terpènes). D'autre part, l'anhydride phosphorique permet de réaliser la condensation de carbures éthyléniques avec les carbures aromatiques en conduisant aux dérivés alcoylés de ces carbures. C'est ainsi que le benzène, en présence d'anhydride phosphorique, absorbe le propylène et donne le propylbenzène. Nous exposerons dans une prochaine Note les résultats obtenus à ce sujet.

Pour ces condensations, l'anhydride phosphorique n'a nullement besoin d'être renouvelé d'une opération à l'autre. Son action se poursuit sans affaiblissement appréciable. C'est un véritable catalyseur de polymérisation et de condensation des carbures non saturés. Il semble susceptible d'être utilisé également comme agent d'alcoylation des carbures aromatiques.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse de l'un des dihydroanthranediols.* Note de M. **Charles Prévost**, présentée par M. Lespieau.

Les homologues bitertiaires (I) du dihydroanthranediol peuvent exister sous deux formes *cis* et *trans*, toutes deux inactives indédoublables.

R OH / C / C / R OH
(I).

H OH / C / C / H OH
(II).

H $OCOC^6H^5$ / C / C / H $OCOC^6H^5$
(III).

L'une au moins s'obtient facilement en condensant l'organomagnésien RMgBr et l'anthraquinone.

Par contre, aucune des deux formes du dihydroanthranediol lui-même (II) n'était connue jusqu'ici. En effet, l'oxydation de l'anthracène dépasse le plus souvent le but cherché, conduisant directement à l'anthraquinone, tandis que la réduction de cette dernière s'arrête avant ou après le stade diol, ou bien conduit à l'anthranol qui peut être considéré comme le produit de sa déshydratation. Les halogénures de l'anthracène, trop instables pour se laisser saponifier ou transformer en éthers-sels sans perte d'hydracide ne sont pas non plus des intermédiaires possibles.

J'ai réussi la synthèse de l'un des dihydroanthranediols au moyen du complexe iodo-argento-benzoïque [1].

Le produit de l'action de l'iode (2 atomes-gramme) sur le benzoate d'argent (2 molécules-gramme) en suspension dans le benzène a été traité à l'ébullition de ce solvant par de l'anthracène (1 molécule-gramme) pendant 12 heures. Il en est résulté un corps cristallisé fondant à 127°,5-128°, et répondant très exactement à la formule $(C^7H^5O)^n$: C pour 100 : 79,94; H pour 100 : 4,92.

C'est l'éther bibenzoïque (III), $C^{28}H^{20}O^4$, obtenu, malgré les difficultés d'extraction, avec un rendement supérieur à 50 pour 100 en corps très pur.

La saponification demande à être conduite avec beaucoup de ménagements.

La soude alcoolique forme presque exclusivement un composé jaune, cristallisable en aiguilles prismatiques, et des produits très condensés.

L'alcoolyse catalysée par des traces d'acide chlorhydrique ne donne guère que ces aiguilles jaunes.

Le bromure de méthylmagnésium, au lieu d'agir comme saponifiant, agit comme réducteur et fait retourner à l'anthracène.

Seule la baryte m'a donné un résultat positif. J'ai ajouté à froid la quantité théorique de cette base prise en solution aqueuse saturée à une solution alcoolique à 5 pour 1000 de l'éther benzoïque. Le contact fut maintenu trois jours à la température ordinaire. On n'évite pas ainsi complètement les réactions secondaires observées dans la saponification alcaline, mais, après traitement convenable du milieu réactionnel, il me fut permis d'isoler une substance soluble dans l'alcool, et dans l'eau bouillante, peu soluble dans le benzène froid. L'emploi des deux derniers solvants conduit à une purifi-

(1) Ch. Prévost, *Comptes rendus*, 196, 1933, p., 1129.

cation parfaite. Une dernière cristallisation dans le benzène a laissé déposer de longues et fines aiguilles flexibles formant un feutrage d'un blanc éclatant, très analogue à de l'ouate.

Ces cristaux répondent très exactement à la formule $(C^7H^6O)^n$: C pour 100 : 79,19, H pour 100 : 5,77, et constituent un dihydroanthranediol $C^{14}H^{12}O^2$.

Le corps n'a pas de point de fusion. Sec, il est stable jusque vers 100°; au-dessus de cette température, il jaunit. Au bloc Maquenne, dès la température de 150°, il fond, mais seulement après un certain temps; ce n'est qu'au-dessus de 180° que la fusion devient presque instantanée. Tout se passe comme si le glycol se déshydratait d'abord en anthrone (anthranol) qui, selon les auteurs, fond entre 150° et 170°. Lors d'un chauffage très lent on n'observe pas de fusion nette avant 260°; il semble que le produit se condense en substances moins fusibles, ou s'oxyde en anthraquinone.

Malgré l'absence d'un point de fusion fixe, il est permis d'affirmer que les aiguilles flexibles forment bien un corps unique, car des essais de fractionnement n'ont pas permis de séparer des portions présentant des solubilités différentes. L'oxydation permanganique transforme la substance en anthraquinone.

Quant aux aiguilles prismatiques jaunes obtenues comme produit accessoire des saponifications, elles fondent au bloc Maquenne à 250°, avec décomposition, et beaucoup plus haut lors d'un chauffage lent. Des tentatives de recristallisation les altèrent rapidement. Une analyse leur a attribué la formule $C^{28}H^{18}O^4$. Toutefois, il est prématuré d'envisager une formule développée car je ne possède aucun critère sûr de leur individualité chimique.

Il est ainsi montré que la méthode d'oxydation iodo-argento-benzoïque, non seulement peut être substituée avec avantage aux autres méthodes classiques d'oxydation dans le cas des éthyléniques insolubles dans l'eau, mais encore permet des synthèses pour lesquelles toutes ces méthodes s'étaient montrées impuissantes.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la nitration de l'amidon.* Note de M. **Jean Grard**, présentée par M. Lespieau.

Toutes les expériences de nitration de l'amidon déjà réalisées par différents chimistes à l'aide du mélange sulfonitrique ont porté sur la fécule à l'état pulvérulent.

De nombreuses difficultés expérimentales apparaissent alors inévitablement au cours des opérations de nitration, de filtration et de lavage; il nous a donc paru avantageux, dans cette étude, de façonner au préalable la fécule sous une forme se prêtant à des manipulations aisées. Le procédé suivant réussit : humecter d'eau la fécule jusqu'à une teneur d'environ 30 pour 100, puis la chauffer dans un autoclave à la températute de 150° pendant environ un quart d'heure; sous l'action conjuguée de la température et de la pression, elle s'agglomère en une masse plastique de consistance gommeuse. A l'aide d'un emporte-pièce, cette masse est découpée en petits cylindres que l'on introduit dans une pièce en laiton s'adaptant à une presse à sodium et comportant un orifice de filage de 2/10e de millimètre. Dans ces conditions, il est aisé d'obtenir par serrage de la vis de la presse un fil ténu d'amidon que l'on peut laisser se durcir à l'air libre ou coaguler dans l'alcool afin d'accroître sa porosité. Après dessiccation ce fil très fragile se rompt immédiatement en une multitude de petits filaments qui constituent la matière première mise en œuvre. La nitration de l'amidon s'apparente alors étroitement à celle de la cellulose.

Nous plaçant au point de vue pratique, nous avons multiplié nos essais avec un bain répondant à la formule suivante :

NO^3H	25 pour 100	le rapport de trempage étant de 1/50.
SO^4H^2	65 pour 100	
Eau	10 pour 100	

Les durées de nitration s'échelonnaient entre 1 heure et 6 heures, la température du bain était maintenue au voisinage de 16°.

Nous avons ainsi obtenu des nitrates d'amidon dont le taux d'azote, déterminé après lavages du produit à l'eau tiède jusqu'à neutralité s'encadrait entre 11,5 et 12,5 pour 100. Ces taux d'azote sont assez voisins de ceux que présente dans les mêmes conditions la nitrocellulose. Mais là s'arrête l'analogie entre les deux nitrates : la stabilité du nitrate d'amidon appréciée selon les méthodes en usage dans les poudreries est très faible vis-à-vis de celle du nitrate de cellulose.

A ce point de vue, le nitrate d'amidon paraît se rapprocher beaucoup plus des nitrates alcooliques facilement hydrolysables (nitromannite par exemple) que la nitrocellulose.

Ses caractères physiques l'éloignent également de la nitrocellulose. Les solutions obtenues dans l'acétone, l'éther à 56°, l'acétate d'éthyle, présentent une faible viscosité. Coulées sur une surface de verre horizontale, elles abandonnent par évaporation un film sans aucune plasticité.

CRISTALLOGRAPHIE. — *Mesure des indices du para-azoxyphénétol à l'état de liquide anisotrope.* Note de M. **Pierre Chatelain**.

L'azoxyphénétol est le type classique des liquides anisotropes (genre nématique) et pourtant on n'avait pas jusqu'ici déterminé de façon précise ses propriétés optiques. D'une part la valeur élevée de l'indice extraordinaire (voisin de 2) et d'autre part l'impossibilité d'obtenir des couches liquides biréfringentes d'orientation uniforme d'étendue suffisante ont fait échouer toutes les tentatives basées sur le phénomène de réflexion totale.

J'ai pu faire une étude complète des indices grâce aux anneaux de Newton obtenus en interposant le liquide entre une lentille plan convexe et un plan de verre, et en éclairant convenablement la préparation.

Une circonstance favorable facilite ce travail : avec de la lumière naturelle on observe un et non deux systèmes d'anneaux comme on pourrait s'y attendre. C'est que l'indice ordinaire (le plus petit) étant voisin de celui du verre, le pouvoir réflecteur correspondant est nul. En semi-platinant les lames on obtient cette fois les deux systèmes d'anneaux qui donnent les phénomènes de battements habituels et qui permettent, connaissant le grand indice, de calculer aisément le petit.

Avec une lentille de 2^{cm} de rayon, on observe une cinquantaine d'anneaux circulaires presque toujours très réguliers. Ce fait prouve que le plus souvent l'axe des molécules se place parallèlement au plan de verre et que le phénomène n'est perturbé ni par le non-parallélisme des diverses plages ni par l'arrangement hélicoïdal des molécules, tant que l'épaisseur ne dépasse pas 20^{μ}.

En utilisant une méthode photographique et en prenant un certain nombre de précautions (constance de la température et du grandissement), on a par cette méthode une précision relative de $1/400^e$, précision qui peut atteindre $1/1000^e$ lorsque le liquide est isotrope et que les lames sont semi-platinées car les anneaux sont plus fins.

Les résultats pour les diverses longueurs d'onde sont réunis dans le tableau ci-contre.

Ce corps est donc très biréfringent et sa biréfringence varie rapidement avec la température et la longueur d'onde. On constate une dispersion anormalement grande de l'indice extraordinaire; cela correspond à une bande d'absorption pour cette vibration plus voisine du spectre visible que

celle qui correspond à la vibration ordinaire, à ce phénomène est lié le dichroïsme intense de ce cristal liquide.

		Liquide anisotrope.					Liquide isotrope.	
Températures		135°.	145°.	155°.	160°.	165°.	167°.	185°.
$\lambda = 0^{\mu},650$	n_e	1,815	1,800	1,777	1,753	1,726	1,598	1,588
	n_0	1,507	1,512	1,516	1,520	1,528		
$\lambda = 0^{\mu},546$	n_e	1,862	1,846	1,816	1,792	1,765	1,615	1,603
	n_0	1,531	1,534	1,540	1,544	1,549		
$\lambda = 0^{\mu},485$	n_e	1,946	1,923	1,886	1,860	1,828	1,667	1,656
	n_0	1,564	1,568	1,576	1,582	1,590		
$\lambda = 0^{\mu},436$	n_e	2,135	2,106	2,040	2,010	1,975	1,733	1,720
	n_0	1,592	1,598	1,610	1,618	1,628		

L'indice médian donné par la formule $n = n_e + 2n_0/3$ satisfait bien à la relation

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}\frac{1}{d} = \text{const.},$$

la valeur de la constante étant déterminée au moyen des nombres trouvés pour l'indice du liquide isotrope.

Les quotients $n_e - n_0/n'_e - n'_0$ et $n_e^2 - n_0^2/n_e'^2 - n_0'^2$ (n_e et n_0, n'_e et n'_0 étant les indices pour les longueurs d'onde Λ et $0^{\mu},546$) sont indépendants de la température, leurs valeurs en fonction de la longueur d'onde sont données par le tableau suivant :

Λ.	$0^{\mu},650$.	$0^{\mu},546$.	$0^{\mu},485$.	$0^{\mu},436$.
$\dfrac{n_e - n_0}{n' - n'_0}$	0,92	1	1,13	1,63
$\dfrac{n_e^2 - n_0^2}{n_e'^2 - n_0'^2}$	0,90	1	1,16	1,79

On peut donc écrire les fonctions de la température et de la longueur d'onde représentant les variations des quantités $n_e - n_0$ et $n_e^2 - n_0^2$ sous les formes :

$$n_e - n_0 = f_1(t)\,g_1(\lambda),$$
$$n_e^2 - n_0^2 = f_2(t)\,g_2(\lambda).$$

Ce résultat est en accord avec un résultat analogue énoncé par Van Wijk (1) pour des mesures de biréfringence de l'azoxyanisol faites dans le champ magnétique.

(1) VAN WIJK, *Thèse*, Utrecht, 1929.

PHYSIQUE DU GLOBE. — *Radioactivité de l'air en montagne.* Note de M. **Hubert Garrigue**, présentée par M. Ch. Maurain.

J'ai montré (1) que l'air de l'habitation de l'Observatoire du Pic du Midi, station d'altitude (2860m), présentait, pendant la longue période d'enneigement, une activité du type radon beaucoup plus grande que pendant l'été.

De nouvelles mesures ont été faites dans les environs du Pic au moyen d'un appareil portatif, ou à la station, par enregistrement continu automatique.

1° *Appareil portatif.* — Il est constitué essentiellement par un vase cylindrique étanche en zinc, de volume 2990$^{cm^3}$, au milieu duquel est un très petit électroscope à feuille d'or. On remplit le vase avec de l'air soigneusement séché et filtré, prélevé sur les lieux de l'expérience. L'appareil est étalonné en curie par litre, à la pression locale de 540^{mm} et à la température de +15° C.

Un grand nombre de mesures ont été faites, soit sur l'air ambiant, soit sur l'air inclus entre la couche de neige et le sol, au Pic et dans ses environs.

Le tableau suivant donne quelques-uns des résultats obtenus :

Époque (1934).	Teneur en 10^{-9} curie par litre (540^{mm} +15° C.).	Temps, vent, enneigement des terrasses du Pic.
5 janvier [1]...	0,111 à 0,620	Brouillard, neige. NE fort. 2^m
août [1]......	0,0001 à 0,0005	(Période sans neige)
7 novembre [1].	0,020	Tourmente. W fort. 0^m,30
9 janvier [2]....	0,255	Beau. NE modéré. 2^m
11 janvier [2]...	0,0059	Tourmente. NW modéré. 2^m
15 janvier [3]...	0,744	Très grosse tourmente. NW très fort. 2^m
13 janvier [4]...	0,0077	Tourmente. NW fort. 2^m
31 janvier [4]...	0,028	Beau. NE fort. 2^m,30
14 février [4]...	0,248	Beau. NE modéré. 2^m,30
24 février [4]...	0,0062	Neige. W à SW modéré. 2^m,20
1er février [5]..	0,016	Grosse tourmente. NW très fort. 2^m,70
2 février [5]...	0,014	Tourmente. NE modéré. 2^m,60
6 février [5]...	0,00014	Ciel pur. NE modéré. 2^m,60
9 novembre [5]..	0,002	Ciel couvert. SW très fort. 0^m,50
12 novembre [5].	0,055	Tourmente. NW très fort. 0^{m}50

Lieux. — [1], Station du Pic. [2], Abri creusé sous neige SE 2600^m. [3], Sous la neige NE pic Costallat. [4], Sous la neige, ravin glacé versant E, crête E Pic du Midi. Air libre côté S de la crête de l'Observatoire, mesures faites sur une longueur de crête de 200^m.

(1) *Comptes rendus*, **198**, 1934, p. 494.

2° *Enregistrement continu.* — L'air aspiré entre la couche de neige et le sol, côté S du Pic, circule à faible vitesse (10^l à l'heure) dans un récipient métallique de 30^l, après avoir été privé de l'humidité et des ions gros et petits.

Par une méthode électrométrique automatique, que je décrirai ultérieurement, on enregistre directement la teneur moyenne en radon de l'air aspiré.

Les résultats généraux sont, pour la période d'enneigement :

a. Variations très irrégulières de la teneur en radon (1 à 10000), aucun parallélisme avec les variations de pression et de température, aucune périodicité.

b. Teneur maxima ($0,7.10^{-9}$ curie par litre aux conditions locales) et minima (0,0001) se présentant par vent de direction bien déterminée (NW et E à NE).

c. Les teneurs maxima ont toutes la même valeur et sont indépendantes de l'épaisseur de la neige.

d. Ces teneurs maxima, qui se présentent pour la station du Pic par vent de NW, semblent apparaître sur les courbes d'enregistrement d'autant plus fréquemment que l'enneignement est plus considérable.

Il faut remarquer que le vent de NW, faisant apparaître la teneur maxima en radon au Pic, est caractéristique du mauvais temps. Au contraire, on a vu que, sur des points différents (mesures du 9, 11, 13 et 31 janvier 1934, 14 et 24 février 1934), la teneur maxima a lieu pour un vent de beau temps (NE), alors que la teneur minima a lieu pour le vent de NW.

Conclusion. — 1° La teneur en radon de l'air inclus sous la couche de neige, au Pic et en son voisinage, dépend essentiellement de la direction du vent.

2° La neige joue le rôle de couche semi-imperméable. Le radon, formé à l'intérieur du sol et retenu par l'enneigement des pentes, se dégage abondamment par la crête sur laquelle la station du Pic est construite, dans la direction opposée à celle d'où souffle le vent.

Les mesures comme celles des 1er et 2 février, 9 et 12 novembre 1934 permettent d'évaluer grossièrement la quantité de radon dégagée par la crête, sur une longueur de 200^m et une hauteur de 10^m. On trouve 1 curie par heure. Un tel dégagement ferait intervenir une masse considérable de roches (10^8 tonnes) si l'on pouvait admettre que la teneur de celles-ci en radium est normale ($1,5.10^{-12}$ gr/gr) et que le radon produit ne forme pas d'occlusion.

CLIMATOLOGIE AGRICOLE. — *Sur un indice caractérisant la sécheresse du point de vue agronomique*. Note [1] de MM. **Henri Geslin** et **Jean Servy**, présentée par M. Ch. Maurain.

Pour déterminer le degré d'aridité d'une région, plusieurs formules simples ont été proposées. En géographie physique ou en pédologie, on a surtout utilisé les rapports annuels ou mensuels des précipitations à la température, à l'évaporation ou au déficit de saturation : P/T, P/E, P/S.

Du point de vue agricole, pour caractériser *le facteur sécheresse*, la considération de ces rapports, en eux-mêmes, est insuffisante. En effet, d'octobre à mars se constituent les réserves d'eau du sol, qui seront utilisées ensuite par la plante pour activer sa croissance; les pluies tombant au cours de la période active de la végétation s'opposent simplement à leur épuisement trop rapide. Pour tenir compte de ces effets cumulatifs du climat et avoir une idée de cet épuisement progressif du sol, il nous a paru indiqué de totaliser, à partir du mois d'octobre, les indices de sécheresse mensuels, en divisant successivement ces sommes, par le nombre de mois écoulés.

Nous avons utilisé successivement les rapports pluies/température (indice d'aridité de E. de Martonne) (*fig.* 1) et pluies/évaporation [2] (*fig.* 2 et 3). Les courbes des différents graphiques correspondent aux années 1932-1933-1934 et aux observations faites au Centre national de recherches agronomiques de Versailles; à titre de comparaison est figurée la courbe relative à Marseille (année 1933).

L'examen du graphique 1 conduirait à attribuer pour ces trois années, à Versailles, un régime climatique voisin de celui de Marseille en 1933, sans toutefois que l'on atteigne la sécheresse ($R < 20$); 1933 apparaît comme plus sèche que 1934.

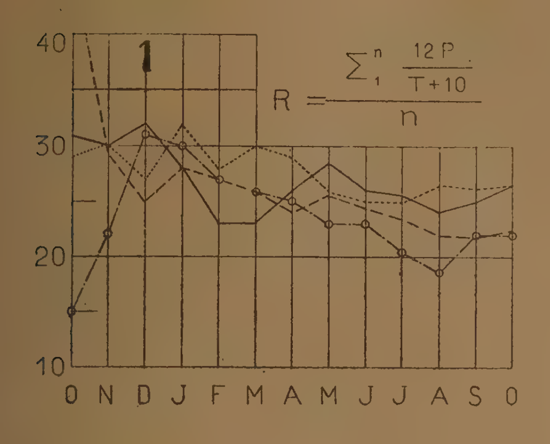
L'étude de l'indice P/E (*fig.* 2, indices totalisés comme précédemment) est plus suggestive et permet de différencier le climat de Versailles de celui de Marseille. Alors que pour ces deux stations et les années considérées, les pluies annuelles sont du même ordre, l'évaporation mesurée à

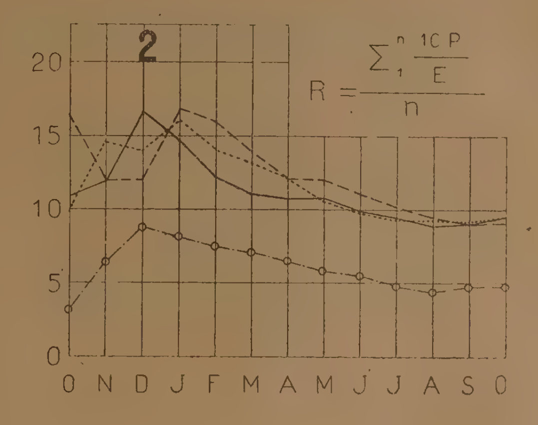
---

(1) Séance du 21 janvier 1935.

(2) Pour raison de commodité, les rapports P/E sont multipliés par 10. De même, pour les mois d'hiver, en l'absence d'observations directes, on a admis un chiffre mensuel de 10^{mm}.

l'évaporomètre de Piche, atteint 1600^{mm} à Marseille contre 800^{mm} à Versailles. Du point de vue sécheresse, 1934 et 1932 sont cette fois plus sèches que 1933.



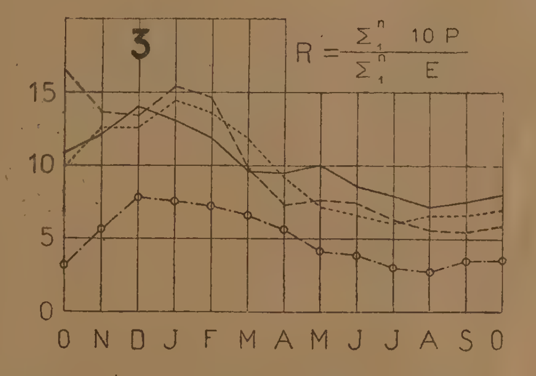


P= *pluie mensuelle en m/m*
E= *évaporation mensuelle en m/m*
T= *température mensuelle en °C*

n= *nombre de mois écoulés depuis le mois d'Octobre précédent*

VERSAILLES : 1932 ——— 1933 – – – –
1934 ....
MARSEILLE : 1933 o—·—o

Guenot.



Mais, partir des rapports mensuels P/E que l'on totalise ensuite revient à établir une sorte de discontinuité entre les différents mois, peu adéquate à la réalité : Pour un mois sans pluie, en effet, P/E serait égal à zéro quelle que soit la valeur de E, et pourtant, la possibilité de la sécheresse ultérieure sera d'autant plus grande que E aura été plus élevée. C'est pourquoi, nous proposons de considérer le rapport $\Sigma P/\Sigma E$ (*fig.* 3) qui tient compte de la continuité du phénomène de l'évaporation.

Les années se classent alors, tout au moins pour la période la plus intéressante de mai à juillet, dans l'ordre suivant : 1932, 1933, 1934, ce qui rend compte, à l'inverse des rapports précédents, des faits tant physiques que biologiques observés. Ainsi, l'humidité du sol qui était, en juillet 1932, de 21 pour 100 dans les trente premiers centimètres (terre cultivée en blé),

tombe à 16,4 pour 100 en 1933 et 9,4 pour 100 en 1934. De même le drainage des cases lysimétriques du Centre national de Recherches agronomiques, a cessé respectivement les 1er juin, 10 mars et 23 mars, correspondant sensiblement à la même valeur, 9,5 du rapport $\Sigma P/\Sigma E$. Enfin, les blés de 1934 ont subi un début d'échaudage qui n'a été observé ni en 1933, ni en 1932.

L'emploi de l'indice $R = \Sigma_1^n P/\Sigma_1^n E$ nous paraît donc devoir être retenu en agronomie comme étant particulièrement significatif. Toutefois, pour un lieu donné et relativement à une culture déterminée, l'indice caractérisant le début de la sécheresse (indice de tendance) dépendra d'une part de la nature et de l'état du sol (perméabilité et capacité de retention pour l'eau), d'autre part de la nature et de l'état de développement de la plante considérée (coefficient de transpiration et coefficient de flétrissement). A Versailles, nous avons vu que l'arrêt du drainage, pour le sol étudié, a lieu pour l'indice 9,5, chiffre voisin de 10, lequel indique le moment où l'évaporation, mesurée au Piche, égale les précipitations. De même, pour le blé, dans nos terres de limon, l'indice de tendance semble voisin de 6, ce qui correspond à une humidité du sol, dans les trente premiers centimètres de 9 pour 100, chiffre qui concorde avec les taux de flétrissement observés expérimentalement.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Gélification des protides par les acides.* Note (1) de M. **W. Kopaczewski**, présentée par M. d'Arsonval.

Nous avons démontré que la gélification du sérum par l'acide lactique (2) et par les acides en général (3) est due, surtout et avant tout, à la gélification des globulines sériques; en effet, les albumines se gélifient beaucoup plus lentement : dans nos expériences, le rapport entre le temps de gélification des premiers et celui des derniers était de 1 à 300 (4).

Étant donné, d'une part, le fait que la gélification précède immédiatement la coagulation du sérum par les acides et, d'autre part, la réalité des

(1) Séance du 21 janvier 1935.

(2) *Comptes rendus*, **198**, 1934, p. 1271.

(3) *Comptes rendus*, **200**, 1935, p. 266.

(4) *Comptes rendus*, **198**, 1934, p. 2282.

coagulations gélatineuses, observées par Piettre et par Hekma pour le fibrinogène, par Isgaryschew et par M. Fischer pour la caséine, nous avons cherché à provoquer la gélification des divers protides par les acides.

Partie expérimentale. — Nous avons préparé des dispersions de caséine, de mucine, de fibrine, de globuline, de myxoprotéine et d'albumine dans la soude caustique M/100, dont voici les caractères physiques :

TABLEAU I. — *Caractères physicochimiques des protides à 20°,0 C.*

Protides.	Provenance.		Densité.	Tension superfic.	Viscosité.	Conduc. électr.	pH⁺.
Albumine	Sérum, bœuf	2,5 %	1,004	71,6	1,16	$5,5.10^{-4}$	8,5
Myxoprotéine	»	»	1,004	71,6	1,54	3,7 »	8,6
Globuline..........	»	»	1,004	66,0	1,35	2,9 »	8,7
Caséine	Lait, vache	»	1,006	55,8	1,67	4,0 »	5,8
Fibrine............	Sang, cheval	»	1,007	60,8	2,60	31,0 »	8,3
Mucine............	Salive	»	1,005	60,9	2,80	6,0 »	7,0
Mucine............	Exsudat art., bœuf	7,5	1,019	48,9	3,90	166,0 »	8,6
Peptone-séricine ...	Hoechst	3,0	1,010	61,2	1,06	1,4 »	6,1

Résultats. — Le temps de gélification par l'acide lactique en concentration 1M à 2M a été fixé sans tenir compte de l'évaporation, non négligeable dans les expériences dont la durée dépassait parfois un mois (Tableau II).

TABLEAU II. — *Gélification des protides por l'acide lactique à 20°C.*

Protides.	Concentration.	Dispersion.	Temps de gélification (heures). 1,0M.	1,5M.	2,0M.
Albumine.........	5,0 %	NaOH M/100 + NaCl 3,0 ‰	400	260	210
Myxoprotéine	»	»	330	210	—
Globuline........	»	»	120	72	15
Caséine..........	»	»	400	310	430
Fibrine..........	»	»	210	—	—
Mucine	»	»	550	290	430
Albumine.........	»	NaOH M/100	—	480	410
Myxoprotéine	»	»	—	400	340
Globuline........	»	»	—	240	190
Caséine..........	»	»	—	480	620
Mucine	»	»	—	1300	—
Mucine	10,0 %	»	—	260	580

Nous avons en outre expérimenté les dispersions du fibrinogène, de la nucléine et de l'élastine; mais avec les concentrations obtenues (1,0 à 2,5 pour 100) la gélification n'a pu être observée, même avec des doses doublées d'acide lactique (4M). Enfin nous avons fait des dispersions des globulines dans l'iodure de potassium à 5,0 pour 100; elles se font aisément et, chose intéressante, leur gélification est alors très rapide : la globuline à 5 pour 100 se gélifie en 5 minutes par l'acide lactique en concentration finale M/40.

Analogies. — Il est important de souligner que les gels protidiques présentent des analogies étroites avec ceux des sérums divers :

1° ils se liquéfient par l'ébullition, et se reforment par refroidissement;

2° ils se liquéfient par la dialyse et se reproduisent par l'addition nouvelle de l'acide, éliminé au cours de ce processus;

3° ils se gélifient par d'autres acides que l'acide lactique : ainsi, la globuline sérique à 7,5 pour 100, dispersée dans NaOH M/100 additionnée de NaCl à 0,3 pour 100, se gélifie en 6 jours par l'acide HCl M/5;

4° la dose gélifiante d'un acide précède immédiatement la dose coagulante : par exemple, avec l'acide chlorhydrique M/4, la gélification de la globuline est imparfaite et s'accompagne d'une coagulation abondante;

5° tout comme avec du sérum, l'influence accélératrice des électrolytes est manifeste : ainsi, la même globuline, en dispersion alcalino-saline, se gélifie en 72 heures, tandis qu'en dispersion alcaline pure seulement en 240 heures.

D'autres analogies entre la gélification des protides et celle du sérum ont été déjà signalées dans le premier travail publié à ce sujet, notamment en ce qui concerne le rôle de la tension superficielle, de la viscosité, des suspensions, etc. (1).

Conclusions. — 1° La gélification du sérum par les acides est due à ses protides et surtout à sa richesse en globulines;

2° La gélification par les acides s'observe avec les protides en général, à en juger par les exemples choisis; c'est un caractère typique des protides;

3° La dose gélifiante précède immédiatement la dose coagulante;

4° La gélification est un phénomène entièrement réversible : l'agitation mécanique, le chauffage et la dialyse liquéfient les gels formés;

5° La rapidité de gélification des protides est caractéristique pour chacun d'eux; les voici rangés par ordre croissant : mucine, caséine, albumine,

---

(1) *Comptes rendus*, 198, 1934, p. 1947.

myxoprotéine, fibrine et globuline. Ces différences ne peuvent pas s'expliquer par leurs caractères physiques, tels que la tension superficielle, la viscosité, la réaction réelle, dont l'importance dans le phénomène de la gélification a été démontrée dès le début de nos recherches (*loc. cit.*, p. 1947).

6° Il existe, en outre, une autre différence entre les divers protides : la rapidité de la gélification est proportionnelle, pour certains d'entre eux, à la concentration en acide, tandis que pour d'autres (mucine et caséine en particulier) il semble exister une concentration optimale.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Sur la composition chimique des os : cas du fémur de cheval.* Note [1] de M. **Lazare Silberstein**, présentée par M. Gabriel Bertrand.

D'après Frémy [2] et d'après A. Carnot [3], le rapport entre le phosphate et le carbonate de calcium existant dans les os doit être exprimé par 3 molécules environ du premier contre 1 du second. Gabriel [4], analysant les cendres des os, leur attribue la formule $Ca^3(PO^4)^2 + Ca^5HP^3O^{13} + aq$. Klement [5] affirme que la substance osseuse est composée principalement de phosphate de calcium basique de formule $3Ca^3(PO^4)^2.Ca(OH)^2$ ou mieux $Ca^{10}(PO^4)^6(OH)^2$. Gassmann [6] suppose que la matière minérale de l'os est composée, en grande partie, d'un complexe du type des apatites. Morgulis [7] pense à la possibilité d'existence d'un complexe du type $Ca[\{Ca^3(PO^4)^2\}^6](OH)^2$. Enfin, Bogert et Hastings [8] supposent que le principal constituant de l'os est $CaCO^3.nCa^3(PO^4)^2$, où n est voisin de 2.

Devant ces assertions contradictoires, nous avons pensé qu'il serait utile d'examiner de nouveau la question, d'autant plus que la plupart des chercheurs ont effectué les dosages soit directement sur les cendres, soit en utili-

---

(1) Séance du 14 janvier 1935.

(2) *Ann. Ph. et Ch.*, **43**, 1855, p. 47.

(3) *Comptes rendus*, **114**, 1892, p. 1189.

(4) *Z. physiolog. Ch.*, **18**, 1894, p. 257.

(5) *Z. physiol. Ch.*, **184**, 1929, p. 132, et **213**, 1932, p. 263.

(6) *Z. physiol. Ch.*, **70**, 1910, p. 161; **83**, 1913, p. 403; **90**, 1914, p. 250; **178**, 1928, p. 62, et **192**, 1930, p. 61.

(7) *J. Biol. Chem.*, **93**, 1931, p. 455.

(8) *J. Biol. Chem.*, **94**, 1931, p. 473.

sant la méthode de Gabriel (*loc. cit.*). Celle-ci consiste à chauffer les os à 200° avec du glycérol, contenant 3 pour 100 de KOH. La première méthode altère, comme on le sait, la composition initiale de la matière. Le chauffage avec le glycérol alcalinisé ne laisse pas non plus la matière intacte ([1]).

Nous avons utilisé pour nos recherches le fémur de cheval. L'os, débarrassé de la substance adhérente et de la graisse, a été réduit en poudre fine et desséchée à + 105° jusqu'à poids constant. Dans la matière ainsi préparée nous avons dosé les cendres, le S, le P, le Cl, le CO^2, le Ca, le Mg, le Na, le K, le Fe et l'Al. D'autre part, ayant épuisé à froid l'os desséché avec de l'acide chlorhydrique au 1/10e, nous avons dosé le S, le P, le Ca et le Mg dans la partie soluble ainsi que dans la partie insoluble.

Le S et le P ont été dosés par la méthode mixte de G. Bertrand ([2]). Le Ca a été séparé à l'état d'oxalate et le Mg à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien. Le CO^2 a été déterminé pondéralement après l'absorption par la potasse dans un tube de Liebig. Le K et le Na ont été dosés, le premier à l'état de perchlorate et le second d'acétate triple de Streng ([3]). Enfin, l'ensemble Fe-Al a été isolé sous forme de phosphate et le Cl à l'état de chlorure d'argent.

Les résultats, rapportés à 100 de matière sèche, sont résumés dans ce tableau.

Dosage de	Dans l'os total.	Dans la fraction soluble dans HCl au 1/10e à froid.	Dans la fraction insoluble dans HCl au 1/10e à froid (osséine).
Cendres	70,20	—	—
Soufre	0,1305	0,0412	0,0879
Phosphore	11,3740	11,3740	0,0210
Calcium	26,2000	26,1700	0,0280
Magnésium	0,2300	0,2130	0,0216
Sodium	0,3886		
Potassium	0,0211	—	—
Fer + Aluminium	0,0524	—	—
Acide carbonique	4,1800	—	—
Chlore	0,1855		
Fluor	0,1000*	—	

* Moyenne d'après A. Gautier et A. Carnot.

([1]) Lorah, Tartar et Wood, *J. amer. Ch. Soc.*, 51, 1929, p. 1097.

([2]) *Caoutchouc et gutta-percha*, 4, 1907, p. 1201; et G. Bertrand et L. Silberstein, *Comptes rendus*, 189, 1929, p. 886.

([3]) G. Bertrand, *Ann. Sc. agr.*, 46, 1929, p. 1.

On peut conclure d'abord de ces résultats que l'osséine ne contient ou ne retient que des traces de P, de Ca et de Mg.

D'autre part, on ne peut pas admettre que la substance osseuse soit composée principalement de phosphate de calcium basique, car, dans ce cas, la plus grande partie du CO^2 ne serait pas combinée faute de métaux.

En supposant que tout le P et tout le CO^2 sont combinés au Ca, les nombres de molécules de $(PO^4)^2Ca^3$ et de CO^3Ca sont dans un rapport voisin de 2 à 1, exactement 1,93. Il y a dans ce cas un excès de $0^g,352$ de Ca. En outre, le K, le Fe + Al et une partie du Na sont saturés par S, Cl et F (l'excès de Na est probablement combiné à un acide organique). Quant au $0^g,213$ de Mg, il est vraisemblable que cette petite quantité de métal est entièrement combinée au P. Le rapport précédent 1,93 à 1 en est à peine modifié, mais alors au lieu de $0^g,352$ il y a un excès de $0^g,703$ de Ca. La totalité des acides étant déjà saturée, cet excès de Ca ne peut être que sous la forme de $Ca(OH)^2$.

En résumé, la partie minérale du fémur de cheval est surtout formée de phosphate et de carbonate de calcium auxquels s'ajoutent de l'hydrate de calcium et de petites quantités d'autres sels. Si les deux premiers sels sont à l'état de combinaison et non de mélange, ce qui reste encore à prouver, le principal constituant de la substance minérale des os est $[(PO^4)^2Ca^3]^2.(CO^3Ca)$.

PHYSICOCHIMIE BIOLOGIQUE. — *Action de l'eau dense (oxyde de deutohydrogène) sur la germination d'un pollen.* Note de MM. **Lucien Plantefol** et **Georges Champetier**, présentée par M. G. Urbain.

La découverte de l'eau dense pose de nombreux problèmes aux biologistes. Peut-elle remplacer l'eau dans la constitution et le fonctionnement de la matière vivante ? Est-elle abiotique, ne fournissant pas les conditions physicochimiques nécessaires à la vie ? Est-elle toxique, de faibles concentrations altérant la matière vivante ou empêchant ses fonctions ? L'enquête commencée en 1933 en Amérique écarte l'idée de toxicité, mais suggère que l'eau dense est abiotique. Les expériences de G. N. Lewis [1],

(1) *J. Amer. Chem. Soc.*, 55, 1933, p. 3503.

H. S. Taylor, W. W. Swingle, H. Eyring et A. H. Frost ([1]), E. N. Harvey ([2]) montrent que dans de fortes concentrations (92 à 97 pour 100), si des Bactéries peuvent demeurer en vie, les Protozoaires et Vertébrés de petite taille meurent rapidement, les graines se refusent à germer.

L'analyse de l'action exercée par l'eau dense nous a paru devoir être faites sur le matériel relativement simple et très réactif que fournit le grain de pollen : sa germination, déclenchée par la pénétration de l'eau, est étudiée *in vitro* en chambre humide. On sait que cette germination exige l'imbibition d'un protoplasme partiellement desséché, des oxydations respiratoires, une dégradation diastasique des réserves du grain, des synthèses (celle au moins des constituants de la membrane limitant le tube pollinique); de plus elle manifeste des phénomènes d'organisation. Nous avons choisi le pollen de *Narcissus papyraceus* Ker. (Baker), matériel très sensible, puisqu'il germe dans l'eau pure (au minimum un tiers des grains) et beaucoup mieux (parfois tous les grains) dans l'eau sucrée à 10 pour 100.

L'eau dense utilisée a été obtenue par électrolyse de solution sodique à 2 pour 100, contenant au départ 1/5000 d'eau dense. Aux étapes successives de la concentration électrolytique, le produit a été soigneusement purifié par distillations répétées sur permanganate de potassium, sur baryte et par une ultime distillation. La teneur en eau dense a été déterminée par des mesures d'indice de réfraction.

Une série d'expériences sans sucre (c'est-à-dire dans les conditions physiologiques les plus défavorables) a montré que l'eau dense ne remplace pas parfaitement l'eau dans la germination. Le pollen s'y imbibe. Il n'est pas inerte comme dans une solution toxique; souvent il se vacuolise. Ce phénomène manifeste l'état de vie et la réaction à l'imbibition produite par l'eau dense.

Dans les dilutions à 57 et 18 pour 100, le pollen germe. Suivant les fleurs, la germination est plus lente que dans l'eau ou aussi rapide, même à 57 pour 100 (un pollen très actif y a donné, en 2 heures 40 sur 100 grains, 72 germinations, et 67 dans l'eau normale). Le développement des tubes polliniques est toujours plus considérable à 18 pour 100 que dans l'eau; à 57 pour 100, il y a, suivant les lots de pollen, diminution nette ou amélioration (dans l'expérience citée, prenant pour unité la longueur moyenne

---

([1]) *J. Chem. Phys.*, 1, 1933, p. 751.

([2]) *Biol. Bull.*, 66, 1934, p. 91.

d'un grain, les maxima sont : eau : 9; 57 pour 100 : 15, et les valeurs les plus fréquentes : eau : 2 à 4; 57 pour 100 : 5 à 8). La différence principale porte sur les phénomènes d'hydrolyse : rapides en présence d'eau normale, ils élèvent la pression osmotique, et par suite l'appel d'eau, au point d'amener l'éclatement de nombreux grains, germés ou non (43 éclatements sur 100 grains en 2 heures 40). En présence d'eau dense, les éclatements sont rares (6 sur 100 grains); aussi la croissance se poursuit-elle, et les tubes polliniques atteignent-ils une longueur plus grande.

En présence de sucre à 10 pour 100, concentration optima pour la germination dans l'eau normale, tous les résultats sont améliorés, et la germination se produit même dans l'eau dense. Dans les meilleures préparations obtenues à 0, 18, 57 et 98 pour 100 d'eau dense, les pourcentages de germination ont été : 86, 64, 87 et 18. Le départ de la germination, de même vitesse à 57 et à 0 pour 100, est plus lent à 98 pour 100. L'optimum d'allongement des tubes polliniques a été fourni par la concentration de 57 pour 100. Dans l'eau dense (98 pour 100), les tubes sont demeurés courts, le maximum rencontré ayant été 9 unités.

Si l'on rapproche de ces résultats ceux que fournit sur le même matériel l'action d'un toxique tel que le sulfate de cuivre, qui empêche toute germination aux concentrations 5×10^{-5} en l'absence de sucre, 10^{-4} en présence de sucre, on voit qu'on ne peut parler de toxicité à propos de l'eau dense.

Il faudrait être assuré que la présence de 2 pour 100 d'eau normale (ajoutée à celle que renferme le pollen sec) suffit à modifier les résultats, pour envisager l'eau dense comme totalement abiotique. Ses propriétés physicochimiques lui permettent l'imbibition de la matière vivante; elles semblent rendre moins rapides les réactions auxquelles normalement l'eau participe. De là, sans doute, l'action favorisante qu'une certaine teneur en eau dense exerce sur la germination du pollen, et la mort des organismes relativement complexes qui ont surtout été pris comme tests dans l'étude des propriétés biologiques de l'eau dense.

La séance est levée à $15^{h}45^{m}$.

E. P.

ERRATA.

(Séance du 26 décembre 1934.)

Note de M. *H. Deslandres*, Relation simple et générale du spectre moléculaire avec les électrons et anneaux d'électrons des atomes constituants :

Page 1544, ligne 12, *au lieu de* OH^2 et PH, *lire* OH^2 et FH; ligne 20, *au lieu de* $d_1/s'_1 \times '_2$, *lire* $d_1/s'_1 \times s'_2$.

Page 1546, ligne 18, *au lieu de* $ClCH^3$ et $SHCH^3$, *lire* ClC^6H^5 et SHC^6H^5.

BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

Ouvrages reçus pendant les séances de décembre 1934.

Les réseaux de transmission d'énergie. Réglage et stabilité. Surintensités. Surtensions. Protection sélective, par Jean Fallou. Paris, Gauthier-Villars, 1935; 1 vol. 25cm,5. (Présenté par M. Paul Janet.)

Les problèmes de la radiogéologie, par W. Vernadsky. Paris, Hermann et Cie, 1935; 1 vol. 25cm,5.

Description géométrique détaillée des Alpes françaises. Tome X : *Massifs du Champsaur, du Dévoluy, des Écrins et du Pelvoux*, par Paul Helbronner. Paris, Gauthier-Villars, 1935; 1 vol. 34cm.

Ammonites du Domérien de la région Sud-Est de l'Aveyron et de quelques régions de la Lozère à l'exclusion des Amaltheidés, par J. Monestier. In *Mémoires de la Société géologique de France*, nouvelle série, tome X, fasc. 3. Feuilles 22 à 34. Mémoire no 23, Pl. I à XI. Paris, Siège de la Société géologique, 1934; 1 vol. 33cm.

La renaissance de la médecine humorale, par Auguste Lumière. Lyon, imprimerie Léon Zézanne, 1935; 1 vol. 22cm,5.

La cémentation des produits métallurgiques et sa généralisation. Tome II : *Généralisation de la cémentation*, par Léon Guillet. Paris, Dunod, 1935; 1 vol. 25cm,5.

Physique du sol. Conférence tenue au Centre national de recherches agronomiques de Versailles, du 2 au 5 juillet 1934. Paris, Imprimerie Nationale, 1934; 1 vol. 25cm,5.

L'Académie des sciences de l'Institut de France, par Pierre Gauja. Paris, Librairie-Imprimerie Gauthier-Villars, 1934; 1 vol. 28cm,5.

Une même équation pour le champ électromagnétique et le champ gravitationnel, par Santiago Antunez de Mayolo. Lima, chez l'auteur, 1934; 1 fasc. 24cm,5.

Indici Analitici, par Giotto Dainelli. In *Spedizione Italiana de Filippi nell'Himalaia, Caracorium e Turchestan Cinese* (1913-1914). Série II, Vol. XII, Bologna, Nicola Zanichelli, 1934; 1 vol. 31cm.

Résultats des campagnes scientifiques accomplies sur son yacht par Albert Ier, prince souverain de Monaco.

Fascicule LXXXVIII : *Tuniciers pélagiques provenant des croisières du Prince Albert Ier de Monaco*, par Hervé Harant et Paulette Vernières ;

Fascicule LXXXIX : *Liste générale des stations des campagnes scientifiques du Prince Albert de Monaco avec notes et observations*, par JULES RICHARD. Imprimerie de Monaco, 1934; 2 vol. 36^{cm}.

French Science and its Principal Discoveries since the Seventeenth Century, par MAURICE CAULLERY; 1 vol. 19^{cm},5.

Aperçu historique des progrès de la botanique depuis cent ans (1834-1934), par J. COSTANTIN. Paris, Masson et Cie, 1934; 1 vol. 25^{cm},5.
